

**XVI Simpósio Brasileiro de  
Eletroquímica e Eletroanalítica**



**XVI SIBEE**



**Programa, Resumos e Trabalhos**

**Hotel Majestic - Águas de Lindóia - SP  
15 a 19 de Abril de 2007**

XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Soluções para Eventos

Todos direitos reservados - Produzido por Adaltech

SP-20 30 708

## Determinação eletroanalítica do pesticida 2,4-D sobre eletrodo compósito de grafite-poliuretana utilizando voltametria de onda quadrada

Fernanda Ramos de Andrade<sup>1\*</sup>, Renata Alves de Toledo<sup>1</sup> e Carlos Manoel Pedro Vaz<sup>1</sup>

1 - Embrapa Instrumentação Agropecuária – CNPDIA, São Carlos – SP – Brasil.

\*fernanda@cnpdia.embrapa.br

*Resumo: Uma nova metodologia eletroanalítica para determinação do pesticida 2,4-D foi desenvolvida pela aplicação do eletrodo compósito de grafite-poliuretana (GPU) e da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV). Após a otimização dos parâmetros experimentais (pH 2,0,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_i = 3 \text{ mV}$ ), curvas analíticas foram construídas no intervalo de  $1,5 \times 10^{-6}$  a  $11,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Os limites de detecção e de quantificação foram iguais a  $7,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $16,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e  $2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $55,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente. Palavras-chaves: 2,4-D, eletrodo compósito, determinação eletroanalítica.*

### 1 - INTRODUÇÃO

Os pesticidas são utilizados na agricultura com o objetivo de aumentar a produção mundial de alimentos e de reduzir as plantas daninhas, as pragas e as doenças, elevando, desta forma, o padrão de vida da população mundial. Entretanto, o seu uso indiscriminado, sem critérios e cuidados, podem causar problemas como contaminações de águas, de alimentos e de solos e conseqüentemente intoxicações e doenças em animais e no homem [1].

A maioria das metodologias analíticas desenvolvidas para a determinação de pesticidas no meio ambiente empregam as técnicas cromatográficas, as quais podem ou não ser acopladas a outras técnicas analíticas. Os métodos cromatográficos são precisos, sensíveis e seletivos, mas são caros e trabalhosos devido ao fato da necessidade de etapas de *clean up* da amostra. Em virtude dessas limitações, observa-se um crescimento expressivo de trabalhos que tem utilizado as técnicas eletroanalíticas para a detecção e a quantificação de pesticidas nas mais variadas matrizes [1].

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma das técnicas eletroquímicas de pulso mais rápidas e sensíveis e os limites de detecção alcançados podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas. Além disso, a análise dos resultados também possibilita a avaliação cinética e mecanística considerando-se espécies adsorvidas ou não à superfície do eletrodo de trabalho [2].

Um herbicida muito utilizado na agricultura é o 2,4-D (ácido diclorofenoxi-acético), cuja estrutura é mostrada na Figura 1. Este herbicida é considerado barato e bastante eficiente, mesmo em baixas concentrações, sendo de classe toxicológica I, ou seja, bastante tóxico. Pode ser aplicado, na pré e na pós-emergência, para controle de ervas daninhas em vários tipos de vegetais, tais como, arroz, café, cana-de-açúcar, milho, soja e outros vegetais [3]. Ao ser aplicado no ambiente, o 2,4-D é disperso em solos, em sedimentos e em águas. Devido à sua baixa solubilidade em água, o herbicida é acumulado no ambiente e seus resíduos e produtos de transformação estão presentes em diversas matrizes como águas, solos, cereais e outros vegetais. A maioria dos métodos utilizados para determinação deste herbicida é a cromatografia gasosa (GC), a cromatografia líquida de alta eficiência capilar e a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa (HPLC/MS) [4].

Apesar da intensa utilização deste herbicida na agricultura nacional, observa-se que não existem trabalhos na literatura que abordem a análise direta do herbicida utilizando técnicas eletroanalíticas em amostras ambientais, principalmente com a utilização de eletrodos sólidos diferentes dos de mercúrio [5], o que justifica a abordagem realizada neste trabalho. Desta forma, o objetivo deste trabalho é o de se desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinação do herbicida 2,4-D utilizando o eletrodo de GPU e a SWV para posterior análise em amostras de solos.

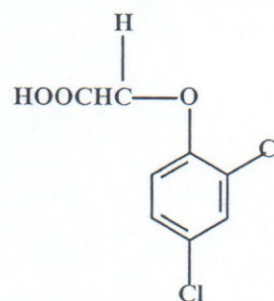


Figura 1: Estrutura do 2,4-D.

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados são de pureza analítica (Sigma) e foram usados sem purificação prévia. As soluções foram preparadas utilizando água purificada em sistema Milli-Q da Millipore®. A solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi preparada a partir dos ácidos acético, fosfórico e bórico. O valor de pH desejado foi ajustado pela adição de uma solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A solução estoque do padrão do pesticida 2,4-D (1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>) foi preparada em metanol e conservada sob refrigeração. As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30. O padrão analítico obtido da Sigma-Aldrich possui pureza de 99,6%. A célula eletroquímica utilizada foi confeccionada com vidro boro-silicato 7740 com tampa em Teflon®, contendo orifícios para o posicionamento do eletrodo de trabalho de grafite-poliuretana ( $\phi = 3,0$  mm), do eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup> e auxiliar (fio de platina  $\phi = 0,3$  mm). O eletrodo composto foi preparado de acordo com a metodologia proposta por Mendes e colaboradores [6].

## 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo inicial para avaliar a eletroatividade do herbicida 2,4-D consistiu em aplicar a técnica de voltametria cíclica para então analisar em que região de potenciais o composto apresenta atividade eletroquímica. O herbicida apresentou um único pico de redução sobre o eletrodo de GPU em -0,5 V vs. Ag/AgCl em meio de tampão Britton-Robinson (0,1 mol L<sup>-1</sup>) com características de processo irreversível, o qual pôde ser constatado pela ausência de pico na varredura reversa de potencial, pelo deslocamento do potencial de pico com o aumento da velocidade de varredura e também pela não linearidade entre a corrente de pico ( $I_p$ ) e a velocidade de varredura ( $v$ ). A reação de redução do herbicida é controlada pela difusão das espécies na superfície do eletrodo ( $\theta = 0,4$ ). A Figura 2 apresenta o perfil voltamétrico do 2,4-D.

A etapa seguinte consistiu na otimização do pH, das variáveis da técnica de voltametria de onda quadrada (frequência,  $f = 50$  s<sup>-1</sup>, amplitude,  $a = 50$  mV, e incremento de varredura,  $\Delta E_1 = 3$  mV), do tempo ( $t_{acc} = 10$  s) e do potencial de acumulação ( $E_{acc} = -400$  mV) que resultassem em maior intensidade de corrente para o desenvolvimento da metodologia analítica pretendida.

O pH do eletrólito de suporte utilizado (tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup>) foi variado no intervalo de 1,6 a 8,2. No intervalo de pH estudado, a melhor resposta eletroquímica foi obtida em pH 2,0, valor este utilizado no decorrer dos experimentos. O  $pK_a$  da molécula, obtido no ponto de inflexão das retas do gráfico de  $E_p$  vs. pH, é igual a 2,58, muito próximo do valor encontrado na literatura (2,6).

O valor de  $n\alpha$  foi calculado pelo coeficiente angular do gráfico  $E_p$  vs  $\log f$ , sendo igual a 0,59.

Após a otimização dos parâmetros experimentais, curvas analíticas foram construídas no intervalo de concentração de 1,5 a 11,9 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> pelo método de adição de padrão. Na Figura 3 são apresentados os voltamogramas de onda quadrada registrados no intervalo de concentração estudado e a curva analítica inserida. A equação da reta para a curva analítica é dada por  $I_p$  ( $\mu A$ ) = 0,44 x 10<sup>-6</sup> + 1,10  $C_{2,4-D}$ , com coeficiente de correlação igual a 0,9981.

Para avaliar a sensibilidade metodologia analítica, o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com as equações  $3\sigma/\theta$  e  $10\sigma/\theta$ , respectivamente. O termo  $\sigma$  refere-se ao desvio padrão da média dos brancos ( $n = 10$ ) e  $\theta$  ao coeficiente angular da curva analítica. Assim, o LD e o LQ foram calculados como sendo iguais a 7,6x10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> (16,7  $\mu g$  L<sup>-1</sup>) e 2,5x10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> (55,7  $\mu g$  L<sup>-1</sup>), respectivamente.

A precisão da metodologia foi checada por meio de 10 medidas sucessivas de uma solução de 2,4-D igual a 1,5 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. Para a precisão intra-day (repetibilidade), a qual foi calculada por meio de análises sucessivas durante um dia, o RSD foi igual a 2,5%. A precisão inter-day (precisão intermediária) foi calculada por meio de análises em dias diferentes (RSD = 3,9% para 6 dias diferentes).

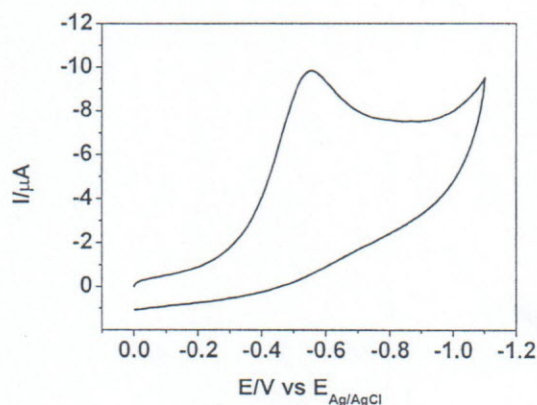


Figura 2: Perfil voltamétrico do 2,4-D.

A exatidão foi avaliada pelo cálculo do erro relativo (bias = 3,8 %), o qual descreve o desvio dos resultados esperados nos experimentos de recuperação do herbicida no eletrólito de trabalho. Os experimentos de recuperação foram realizados em triplicata. Para a construção das curvas de recuperação, uma quantidade conhecida de 2,4-D foi adicionada ao eletrólito suporte e, a seguir, a concentração do 2,4-D adicionada foi determinada pelo método de adição padrão. O resultado obtido referente ao teste recuperação foi de 103,7 %. A metodologia eletroanalítica desenvolvida é sensível, precisa e exata para a determinação do herbicida 2,4-D. A etapa seguinte do estudo está em andamento e consiste na aplicação da metodologia desenvolvida em amostras comerciais e em amostras de solo.

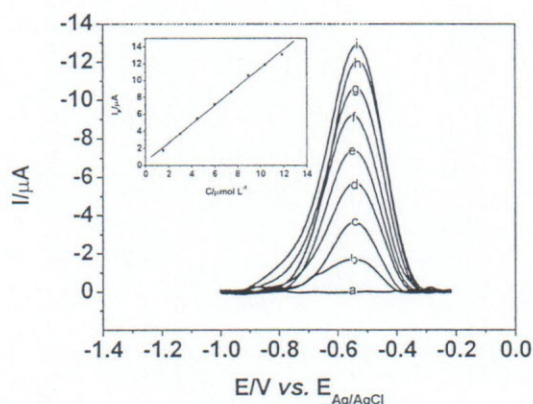


Figura 3: Voltamogramas de onda quadrada variando-se a concentração de pesticida 2,4-D adicionada. Concentrações: a) branco, b) 1,5, c) 3,0, d) 4,5, e) 6,0, f) 7,4, g) 8,9, h) 10,4, i) 11,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: GPU ( $\phi = 3,0 \text{ mm}$ ).  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_i = 2 \text{ mV}$ . (II) curva analítica ( $n = 10$  e  $R = 0,9981$ ).

#### 4 – CONCLUSÃO

A metodologia eletroanalítica desenvolvida para determinação do herbicida 2,4-D, empregando o eletrodo de GPU e a técnica de voltametria de onda quadrada, é bastante promissora para a análise deste herbicida nas mais variadas matrizes, uma vez que, de acordo com a literatura, o 2,4-D somente exibiu atividade eletroquímica na superfície do eletrodo de mercúrio. Desta forma, o eletrodo de GPU é uma alternativa bastante interessante para a análise deste herbicida e de outras moléculas orgânicas de interesse biológico ou ambiental.

#### 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CASTANHO, G.M.; VAZ, C.M.P.; MACHADO S.A.S. Electroanalytical procedure for determination of methylparathion in soil suspensions and application for sorption studies with Brazilian soils. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 14, n. 4, p. 594-600, 2003.
2. PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A. Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. *Quím. Nova*, v. 26, n. 6, p. 844-849, 2003.
3. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Base de Dados. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/legis/portarias/10\\_85.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/10_85.htm). Acesso: 10 abr. 2006.
4. SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; GARCÍA-VALCÁRCEL, A.I.; TADEO, J.L. Determination of residues of phenoxy acid herbicides in soil and cereals by chromato trap detection. *J. Chromatog. A*, v. 675, p. 213-218, 1994.
5. MALEKI, N.; SAFAVI, A.; SHAHBAAZI, H.R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode. *Anal. Chim. Acta*, v. 530, p. 69-74, 2005.
6. MENDES RK, CLARO NETO S, CAVALHEIRO ETG. "Evaluation of a new rigidcarbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material". *Talanta*, 257: 909-917, 2002.