

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

**ESTUDOS DOS EFEITOS DO ULTRA-SOM NA DETERMINAÇÃO
E DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS E SEUS SUBPRODUTOS
EMPREGANDO ELETRODOS DE DIAMANTE**

Gustavo Stoppa Garbellini

**Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências – Química
Analítica.**

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Avaca

São Carlos
2009

"Dê o que você tem de melhor e a vida lhe retribuirá"

*"Se você não for melhor amanhã do que você foi hoje,
então qual a sua serventia para amanhã?"*

*"Tudo que nos irrita nas outras pessoas pode nos levar a um
entendimento de nós mesmos"*

*"Quando a sabedoria entrar no teu coração e o próprio conhecimento se tornar agradável à
tua própria alma, guardar-te-á o próprio raciocínio e resguardar-te-á
o próprio discernimento"*

*"O destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha.
Não é algo pelo que se espera, mas algo a alcançar"*

DEDICATÓRIA

Ao Professor e amigo Luis Alberto Avaca, pela amizade, oportunidades, ensinamentos e disponibilidade em discutir os resultados do trabalho experimental durante todos esses anos.

Sentirei saudades das nossas discussões científicas.

A minha esposa Carolina Venturini Uliana, pelo amor, amizade, alegria e com certeza muita paciência em relação às minhas exaustivas discussões sobre o meu trabalho de doutorado.

Aos meus pais Sonia e Carlos Henrique, ao meu irmão Vitor e a toda minha família pelo amor, apoio e alegria quando estamos juntos.

Dedico também àquelas pessoas que me ajudaram no desenvolvimento do trabalho, especialmente o Giancarlo R. Salazar-Banda.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de viver, trabalhar com dedicação e por colocar pessoas especiais no meu caminho.

Ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME), principalmente os integrantes Rafael, Fabiano, Diego, Róbson, Murilo, Marcelo, João Tiengo, Cláudia Razzino, Milena, Katlin, Andressa, Raquel, Inês, Juliana, Eliana e Sonia.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Às funcionárias da Seção de Pós-Graduação, Sílvia e Andréia, por sempre atender minhas dúvidas com muita disposição e educação.

RESUMO

O desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas altamente eficientes para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos usando a radiação de ultra-som (US) e o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) é reportado neste trabalho.

Também são apresentadas tentativas para melhorar a degradação eletroquímica de pesticidas e de seus metabólitos no ambiente usando estas novas ferramentas (US e DDB) para minimizar o bloqueio da superfície eletródica que, usualmente, impede tais processos.

A primeira parte do trabalho apresenta a determinação do metilparation (MP), do seu produto de degradação 4-nitrofenol (4-NF) e do carbaril em água pura e em amostras de alimentos, por voltametria de onda quadrada (SWV) na ausência e na presença do ultra-som usando o eletrodo de DDB. Os resultados obtidos em água pura foram comparados com os dados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

As metodologias sonoeletroanalíticas para todos os analitos em água pura e nas matrizes de alimentos apresentaram maior sensibilidade e precisão e menores limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) em relação às medidas silenciosas. Para a redução do MP e do 4-NF e para a oxidação do carbaril em água pura, o LD diminuiu de 10,8 para 4,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, de 6,38 para 2,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 2,96 para 2,08 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para a detecção do MP em extrato de batata e do 4-NF em suco de limão, o valor do LD diminuiu de 36,6 para 10,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 13,8 para 8,32 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Em todos os casos, foi observado que os valores de LD e LQ estão dentro da concentração máxima permitida para os compostos em amostras de alimentos (50 e 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para amostras de batata e de milho, respectivamente, de 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para frutas cítricas e de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para amostras de abacaxi). Satisfatórios valores de recuperação dos analitos nas amostras indicam a possibilidade da determinação direta do MP em extratos de batata e de milho (83 a 96 %) e do 4-NF em sucos de laranja e de limão (84 a 94 %) e também para a

detecção do carbaril em suco de abacaxi após o procedimento de extração líquido-líquido (89 a 92 %). Inicialmente, não foram encontrados resíduos detectáveis dos compostos em todas essas amostras de alimentos.

As vantagens observadas para os estudos na presença do ultra-som são devidas ao aumento do transporte de espécies até a superfície eletródica e também à limpeza da superfície, visto que a limpeza intermediária não é necessária, resultando em análises mais rápidas e reprodutíveis.

Na segunda parte do trabalho, os efeitos benéficos do ultra-som, particularmente a limpeza da superfície eletródica, foram avaliados em associação às eletrólises potenciostáticas para a degradação do pentaclorofenol (PCF) a 0,9, 2,0 e 3,0 V *vs.* Ag/AgCl e do carbaril a 3,0 V *vs.* Ag/AgCl.

Para o pentaclorofenol, as eletrólises a 0,9 V mostraram que o bloqueio da superfície eletródica foi mais rápido na sonoeletrólise em relação ao processo na ausência do ultra-som, devido à formação de um composto dimérico na superfície eletródica. Eletrólises a 2,0 V e a 3,0 V mostraram maiores níveis de decaimento das bandas do PCF para os estudos na presença do ultra-som em relação àqueles obtidos por medidas silenciosas, devido ao aumento do transporte de massa, minimização da inativação do eletrodo e geração simultânea de radicais hidroxila pelo ultra-som e pela superfície polarizada do DDB. Resultados similares àqueles obtidos para o pentaclorofenol no maior valor de potencial foram também observados para a degradação do carbaril a 3,0 V.

ABSTRACT

The development of highly efficient electroanalytical methodologies for the determination of pesticide residues in food samples using ultrasound radiation (US) and a boron-doped diamond (BDD) electrode is reported in this work.

Also reported are attempts to improve the electrochemical degradation of pesticides and their metabolites in the environment by using those new tools (US and BDD) to minimize the blockage of the electrode surface that usually hinders such processes.

The first part of the work presents the determination of methylparathion (MP), their degradation product 4-nitrophenol (4-NP) and carbaryl in pure water and food samples by square wave voltammetry (SWV) in the absence and presence of ultrasound using the BDD electrode. The results obtained in pure water were compared with the high performance liquid chromatography data.

The sonoelectroanalytical methodologies for all analytes in pure water and food matrices showed greater sensitivity and precision and lower limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) than the silent measurements. For the reduction of MP and 4-NP and oxidation of carbaryl in pure water, the LOD diminished from 10.8 to 4.86 $\mu\text{g L}^{-1}$, from 6.38 to 2.57 $\mu\text{g L}^{-1}$ and from 2.96 to 2.08 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. For the detection of MP in potato extract and of 4-NP in lemon juice, the LOD value diminished from 36.6 to 10.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ and from 13.8 to 8.32 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively.

In all cases, it was observed that the LOD and LOQ values are inside of the maximum allowed concentration for compounds in food samples (50 and 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for potato and corn samples, respectively, 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for citrus fruit and 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for pineapple sample). Satisfactory recovery values for the analytes in the samples indicate the possibility of the direct determination of MP in potato and corn extracts (83 to 96 %) and 4-NP in orange and lemon juices (84 to 94 %) and also for the detection of carbaryl in a pineapple juice after a

liquid-liquid extraction procedure (89 to 92 %). In all these food samples, no initial detectable residues of the compounds were found.

The advantages observed for the insonated studies are due to the increase in the mass transport of species to the electrode surface and also to the cleaning of the surface, since the intermediary cleaning is not necessary thus resulting in a more rapid and reproducible analysis.

In the second part of the work, the beneficial effects of the ultrasound, particularly the cleaning of electrode surface, were evaluated in association to potentiostatic electrolyses for the degradation of pentachlorophenol (PCP) at 0.9, 2.0 and 3.0 V *vs.* Ag/AgCl and for carbaryl at 3.0 V *vs.* Ag/AgCl.

For pentachlorophenol the electrolyses at 0.9 V showed that the blockage of the electrode surface was faster in the sonoelectrolysis than in the absence of ultrasound due to the formation of a dimeric compound on the electrode surface. Electrolyses at 2.0 V and 3.0 V showed greater decay levels of the PCP bands for insonated studies than those obtained for the silent measurements, due the increase of mass transport, minimization of the electrode fouling and to the added generation of hydroxyl radicals by both ultrasound and the polarized BDD surface. Similar results to those for pentachlorophenol at the higher potential were also observed for the degradation of carbaril at 3.0 V.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Fórmulas estruturais dos compostos de interesse. 18
- Figura 2:** Ocorrência de micro-jatos quando a bolha colapsa perto da superfície (adaptada da ref. 111). 36
- Figura 3:** Células eletroquímicas para estudos voltamétricos (A) e eletrólises potencioestáticas (B). 47
- Figura 4:** Voltamogramas cíclicos para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} na ausência (I) e na presença do ultra-som, varreduras direta e reversa (II). Ultra-som: $d = 10 \text{ mm}$ e $A = 30 \%$ 55
- Figura 5:** Sono-SWV mostrando o efeito da variação da distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de DDB para a redução do MP a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1) e na presença do ultra-som (2-5) sendo a d de 25 (2); 15 (3); 10 (4) e 5 mm (5). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7,0$) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$; $t = 0 \text{ s}$ 58
- Figura 6:** Sonovoltamogramas original e ajustado via ferramenta *smoothing* (Origin 6.0[®]) para a redução do MP a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7,0$) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$ 59
- Figura 7:** Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para a redução do MP a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1-4) e na presença do ultra-som (5-8). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7,0$) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 60
- Figura 8:** Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações do MP na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), 1,00 (2) a $48,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (14). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7,0$) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 61
- Figura 9:** Curvas analíticas para o MP na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som, correspondentes aos resultados da Figura 8. 61
- Figura 10:** Cromatograma do metilparation a $5,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: fase móvel: acetonitrila / água (75:25, v/v) a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, λ : 273 nm e temperatura do forno de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 63
- Figura 11:** Curva analítica para a determinação cromatográfica do MP. 63
- Figura 12:** Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de MP em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa das amostras de batata e de milho (5 % do volume total da célula eletroquímica) na ausência (A e C) e na presença do ultra-som (B e D). Concentrações: 0,0 (1) referem-se às amostras, extrato de batata: 1,00 (2) a $48,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (14) e extrato de milho: 3,00 (2) a $48,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (13). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7,0$) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 65

Figura 13: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 12, para o MP na presença do extrato de batata (I) e do extrato de milho (II), na ausência (A e C) e na presença (B e D) do ultra-som.	66
Figura 14: Sono-SWV mostrando o efeito da variação da distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de DDB para a oxidação (A) e redução (B) do 4-NF a $2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ na ausência (1) e na presença do ultra-som (2-6, para a oxidação) sendo a <i>d</i> de 25 (2); 20 (3); 15 (4), 10 (5) e 5 mm (6) / (2-5, para a redução) sendo a <i>d</i> de 20 (2); 15 (3); 10 (4) e 5 mm (5). Condições: solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 6,0) com <i>f</i> = 100 s ⁻¹ , <i>a</i> = 50 mV (oxidação) e 60 mV (redução), $\Delta E_s = 2$ mV. Ultra-som: <i>A</i> = 20 %, <i>t</i> = 0 s.	68
Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para a oxidação (A) e redução (B) do 4-NF a $19,7 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ na ausência (1-5) e na presença do ultra-som (6-10). Condições: solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 6,0) com <i>f</i> = 100 s ⁻¹ , <i>a</i> = 50 mV (oxidação) e 60 mV (redução), $\Delta E_s = 2$ mV. Ultra-som: <i>d</i> = 5 mm e <i>A</i> = 20 %.	70
Figura 16: Voltamogramas de onda quadrada para a oxidação do 4-NF em diferentes concentrações na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), 2,99 (2) a $48,7 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ (13). Condições: solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 6,0) com <i>f</i> = 100 s ⁻¹ , <i>a</i> = 50 mV, $\Delta E_s = 2$ mV. Ultra-som: <i>d</i> = 5 mm e <i>A</i> = 20 %.	71
Figura 17: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 16, para a oxidação do 4-NF na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som.	71
Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada para a redução do 4-NF em diferentes concentrações na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), 2,99 (2) a $48,7 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ (13). Condições: solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 6,0) com <i>f</i> = 100 s ⁻¹ , <i>a</i> = 60 mV, $\Delta E_s = 2$ mV. Ultra-som: <i>d</i> = 5 mm e <i>A</i> = 20 %.	72
Figura 19: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 18, para a redução do 4-NF na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som.	73
Figura 20: Cromatograma do 4-nitrofenol a $3,02 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ . Condições: fase móvel: acetonitrila / água (60:40, v/v) a um fluxo de 1,0 mL min ⁻¹ , λ : 310 nm a uma temperatura do forno de 30 °C.	75
Figura 21: Curva analítica para a determinação cromatográfica do 4-NF.	75
Figura 22: Mecanismo de oxidação eletroquímica do AA.	77
Figura 23: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 4-NF em soluções contendo o eletrólito suporte e uma alíquota fixa dos sucos de laranja e limão (15 % do volume total da célula eletroquímica) na ausência (A e C) e na presença (B e D) do ultra-som. Concentrações: 0 (1), referem-se as amostras, Suco de laranja: 2,99 (2) a $48,4 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ (13) e suco de limão: de 5,98 a 48,3 μ mol L ⁻¹ (2–12) na ausência (C) e de 2,99 a 48,3 μ mol L ⁻¹ (2–13) na presença do ultra-som (D). Condições: solução tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 6,0) com <i>f</i> = 100 s ⁻¹ , <i>a</i> = 60 mV, $\Delta E_s = 2$ mV. Ultra-som: <i>d</i> = 5 mm e <i>A</i> = 20 %.	79
Figura 24: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 23, para o 4-NF na presença do suco de laranja (I) e do suco de limão (II), na ausência (A e C) e na presença (B e D) do ultra-som.	80

Figura 25: Sono-SWV mostrando o efeito da variação da distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de DDB para a oxidação do carbaril a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1) e na presença do ultra-som (2-4) sendo a d de 15 (2); 10 (3); 5 mm (4). Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$ e $t = 0 \text{ s}$ 83

Figura 26: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para a oxidação do carbaril a $50,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1-5) e na presença do ultra-som (6-10). Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$... 84

Figura 27: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações do carbaril na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), 3,00 (2) a $49,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (13). Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 85

Figura 28: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 27, para o carbaril na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som..... 85

Figura 29: Cromatograma do carbaril a $4,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: fase móvel: acetonitrila / água (70:30, v/v) a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e λ : 220 nm. Não foi utilizado o forno. 87

Figura 30: Curva analítica para a determinação cromatográfica do carbaril. 88

Figura 31: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de carbaril após ELL com acetonitrila em uma amostra de abacaxi (1) e para soluções resultantes após adição de alíquotas conhecidas do composto (2-6) na ausência (A) e na presença (C) do ultra-som. Curvas de recuperação na ausência (B) e na presença (D) do ultra-som. Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 90

Figura 32: Voltamograma de onda quadrada para a oxidação do PCF a $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrodo de DDB. Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,5) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Valor de 0,9 V: potencial após a oxidação do PCF utilizado para as eletrólises na ausência e na presença do ultra-som..... 92

Figura 33: Espectros UV para o PCF em um intervalo de concentração de $4,94 \times 10^{-7}$ a $8,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso (solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5). As flechas para as bandas I, II e III indicam o aumento da absorvância em função do aumento da concentração analisada do PCF. 93

Figura 34: Curvas analíticas para as bandas de absorção do espectro UV do PCF..... 93

Figura 35: Curvas de corrente em função do tempo para a eletrólise do PCF a 0,9 V vs. Ag/AgCl, $[\text{PCF}]_{\text{inicial}}: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5 na ausência (1) e na presença (2) do ultra-som. Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$. 95

Figura 36: Espectros UV para o PCF a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1) e para o filme retirado da superfície do eletrodo de DDB após eletrólises na ausência e na presença do ultra-som (2). . 95

- Figura 37:** Curvas de corrente em função do tempo para a eletrólise do PCF a 2,0 V vs. Ag/AgCl, $[PCF]_{inicial}: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ a pH 5,5 na ausência (1) e na presença (2) do ultra-som. Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$. 96
- Figura 38:** Espectros UV para o PCF a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1), após as eletrólises na ausência (2) e na presença (3) do ultra-som e para o p-cloranil padrão a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (4)..... 97
- Figura 39:** Eletrólises do PCF a 3,0 V na ausência (1) e na presença (2) do ultra-som. Condições: $[PCF]_0: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ a pH 5,5; Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 98
- Figura 40:** Espectros UV para o PCF a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1), após aplicação somente do ultra-som (2) e após as eletrólises na ausência (3) e na presença (4) do ultra-som..... 99
- Figura 41:** Variações da concentração normalizada do PCF em função do tempo de degradação: aplicação somente do ultra-som (1) e eletrólises a 3,0 V na ausência (2) e na presença (3) do ultra-som. Condições: $[PCF]_0: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ a pH 5,5; Ultra-som: $A = 20 \%$ (1 e 3), $d = 7 \text{ mm}$ (3). 100
- Figura 42:** (A) Sonoeletrólise pulsada do PCF a 3,0 V. (B) Espectros UV obtidos para o PCF padrão (1) e após a sonoeletrólise pulsada (2). Condições: $[PCF]_0: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ a pH 5,5; Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$. . 102
- Figura 43:** (A) Espectros UV para o carbaril em um intervalo de concentração de 0,0 (1); $5,0 \times 10^{-7}$ (2) a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (13) em meio aquoso (Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹). (B): Curva analítica para a banda em 280 nm..... 103
- Figura 44:** (A) Sonoeletrólise pulsada do carbaril a 3,0 V. (B) Espectros UV obtidos para o carbaril padrão (1) e após a sonoeletrólise pulsada (2). Condições: $[\text{Carbaril}]_0: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹; Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$ 104
- Figura 45:** Fórmulas estruturais dos pesticidas organofosforados..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos compostos tóxicos.....	18
Tabela 2: Procedência, pureza e título dos reagentes utilizados.....	45
Tabela 3: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a redução do MP na ausência e na presença do ultra-som.	62
Tabela 4: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a redução do MP na ausência e na presença do ultra-som em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa de cada amostra.....	66
Tabela 5: Parâmetros obtidos das curvas analíticas (oxidação e redução), valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a oxidação e redução do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som.	74
Tabela 6: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a redução do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa de cada amostra.....	81
Tabela 7: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a oxidação do carbaril na ausência e na presença do ultra-som.	86
Tabela 8: Porcentagens de recuperação do carbaril na ausência e na presença do ultra-som em uma amostra de abacaxi após procedimentos de ELL.	90
Tabela 9: Porcentagens de degradação do PCF observadas pelos diferentes níveis de decaimento das bandas do espectro UV do PCF após eletrólises a 2,0 V vs. Ag/AgCl.	97
Tabela 10: Porcentagens de degradação do PCF obtidas pelos diferentes níveis de decaimento das bandas do espectro UV do PCF após aplicação somente do ultra-som e eletrólises a 3,0 V vs. Ag/AgCl.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

MP - Metilparation

4-NF - 4-nitrofenol

PCF - Pentaclorofenol

EPA - Agência de Proteção Ambiental Americana

AChE - Acetilcolinesterase

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

LMR - Limite Máximo de Resíduos

DDB - Diamante Dopado com Boro

LD - Limites de Detecção

LQ - Limites de Quantificação

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência

TCNQ - 7,7,8,8- tetracianoquinodimetano

SWV - Voltametria de onda quadrada

PPCHD - 2,3,4,5,6-pentacloro-4-pentaclorofenóxi-2,5-ciclohexadienona

ELL - Extração Líquido-Líquido

δ - espessura da camada de difusão

f - frequência de aplicação de pulsos de potenciais

a - amplitude de pulsos de potenciais

ΔE_s - incremento de varredura de potenciais

d - distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo

A - amplitude de vibração da ponteira quando imersa em solução

t - tempo de aplicação do ultra-som antes das medidas eletroquímicas

S_B - desvio padrão da média aritmética dos voltamogramas referentes ao branco

b - coeficiente angular de uma curva analítica

rsd - desvio padrão relativo

Rec - nível de recuperação de um analito

r - coeficiente de correlação

AA - ácido ascórbico

HA⁻ - íon ascorbato

DHAA - ácido dehidroascórbico

Q - carga em coulombs

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
1.2. PESTICIDAS E SUBPRODUTOS DE INTERESSE	18
1.2.1. <i>Determinação eletroanalítica do metilparation, 4-nitrofenol e carbaril em amostras ambientais.....</i>	<i>20</i>
1.2.2. <i>Degradação eletroquímica e sonoquímica do pentaclorofenol e do carbaril.....</i>	<i>26</i>
1.3. O ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO	29
1.4. O USO DE ULTRA-SOM EM ELETROQUÍMICA.....	30
1.4.1. <i>Aspectos gerais.....</i>	<i>30</i>
1.4.2. <i>Considerações experimentais.....</i>	<i>33</i>
1.4.3. <i>O eletrodo de diamante e a sonoeletroquímica.....</i>	<i>35</i>
1.4.4. <i>Influência no transporte de massa.....</i>	<i>36</i>
1.4.5. <i>Limpeza das superfícies eletródicas.....</i>	<i>38</i>
1.4.6. <i>Aplicação do ultra-som em estudos eletroquímicos.....</i>	<i>39</i>
1.4.6.1. <i>Eletroanalítica.....</i>	<i>39</i>
1.4.6.2. <i>Estudos de degradação.....</i>	<i>41</i>
2. OBJETIVOS	44
3. PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	45
3.2. INSTRUMENTAÇÃO	46
3.2.1. <i>Eletrodos.....</i>	<i>46</i>
3.2.2. <i>Células eletrolíticas.....</i>	<i>46</i>
3.3. AMOSTRAS DE ALIMENTOS.....	48
3.4. METODOLOGIA	48
3.4.1. <i>Procedimento voltamétrico.....</i>	<i>48</i>
3.4.2. <i>Procedimento cromatográfico.....</i>	<i>51</i>
3.4.3. <i>Estudos de eletrólises potencioestáticas.....</i>	<i>51</i>
3.4.3.1. <i>Pentaclorofenol.....</i>	<i>52</i>
3.4.3.2. <i>Carbaril.....</i>	<i>53</i>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. ESTUDOS PRELIMINARES DO PROCESSO ELETROQUÍMICO DO $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$	55
4.2. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO METILPARATION	56

4.2.1. Desenvolvimento de metodologia sonovoltamétrica para a determinação do metilparation em água pura	56
4.2.1.1. Otimização das condições de aplicação do ultra-som nas medidas voltamétricas	56
4.2.1.2. Determinação das curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som.....	60
4.2.2. Determinação cromatográfica do metilparation em água pura.....	62
4.2.3. Determinação sonovoltamétrica do metilparation em extratos de batata e de milho ¹⁸⁰	64
4.3. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO 4-NITROFENOL	67
4.3.1. Desenvolvimento de metodologia sonovoltamétrica para a determinação do 4-NF em água pura.....	67
4.3.1.1. Otimização das condições de aplicação do ultra-som nas medidas voltamétricas	67
4.3.1.2. Determinação das curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som.....	71
4.3.2. Determinação cromatográfica do 4-nitrofenol em água pura	74
4.3.3. Determinação sonovoltamétrica do 4-nitrofenol em amostras de sucos de laranja e de limão ¹⁸⁰	76
4.4. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO CARBARIL	82
4.4.1. Desenvolvimento de metodologia sonovoltamétrica para a determinação analítica do carbaril em água pura.....	82
4.4.1.1. Otimização das condições de aplicação do ultra-som nas medidas voltamétricas	82
4.4.1.2. Determinação das curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som.....	85
4.4.2. Determinação cromatográfica do carbaril em água pura	87
4.4.3. Determinação sonovoltamétrica do carbaril numa amostra de suco de abacaxi.....	88
4.5. DEGRADAÇÃO SONOELETRQUÍMICA DO PENTACLOROFENOL	92
4.5.1. Curvas analíticas do PCF por espectroscopia UV-Vis.....	93
4.5.2. Eletrólises a 0,9 V.....	94
4.5.3. Eletrólises a 2,0 V.....	96
4.5.4. Eletrólises a 3,0 V.....	98
4.6. ESTUDOS PRELIMINARES DO USO DO ULTRA-SOM NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBARIL	102
4.6.1. Curvas analíticas do carbaril por espectroscopia UV-Vis.....	103
4.6.2. Sonoeletrólise pulsada a 3,0 V	104
5. CONCLUSÕES.....	106
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	108
REFERÊNCIAS.....	109

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A crescente utilização de substâncias tóxicas em práticas agropecuárias, o aumento na produção e a proteção contra pragas trazem, como conseqüência, um correspondente aumento no nível de contaminação de alimentos, águas, solos e ar atmosférico. De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), o Brasil, em 2008, se tornou um dos líderes no mercado mundial em uso de defensivos agrícolas¹. O descuido com os agrotóxicos pode ser fatal e causar danos à saúde, tais como: irritações na pele e nos olhos, problemas respiratórios, câncer em vários órgãos e distúrbios sexuais, como a impotência e a esterilidade.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)² mostrou a presença de resíduos significativos de pesticidas em alimentos como morango, tomate, laranja, entre outros. É claramente evidente a problemática da utilização de pesticidas na agricultura brasileira e a conseqüente contaminação de alimentos e águas, visto que a maioria destes compostos apresenta uma considerável persistência no ambiente. Neste sentido, o desenvolvimento de métodos precisos de quantificação de resíduos e de produtos de degradação desses compostos é extremamente necessário.

A determinação de resíduos desses compostos tóxicos em amostras de alimentos é muito complicada, devido à grande quantidade de substâncias interferentes que dificultam as análises. Técnicas cromatográficas são as formas tradicionais de determinação de resíduos desses compostos em matrizes de alimentos³⁻⁵. Entretanto, estas utilizam complexos pré-tratamentos ou “clean-up” das amostras, aumentando o tempo e o custo das análises.

Por outro lado, metodologias eletroanalíticas para detecção destes resíduos em alimentos têm sido desenvolvidas utilizando vários tipos de eletrodo, entre eles, o mercúrio⁶,

grafite modificado⁷ e biossensores⁸. Na maioria das vezes, esses estudos são acompanhados por etapas prévias de tratamento das amostras, embora haja trabalhos que relatam a determinação direta desses resíduos em amostras complexas⁹⁻¹¹.

A determinação eletroanalítica direta de pesticidas em matrizes complexas, como os alimentos, é muito prejudicada pela forte adsorção de espécies interferentes contida nessas amostras na superfície do eletrodo. Isto causa uma irreprodutibilidade nas medidas eletroquímicas e contribui para uma diminuição na sensibilidade analítica do método. Esse fenômeno de adsorção dificulta o uso de eletrodos sólidos para a detecção direta desses compostos nessas amostras. Diante disso, o ultra-som tem sido empregado em conjunto com medidas eletroquímicas para superar esses problemas de inativação do eletrodo^{12,13}.

A introdução do ultra-som em sistemas eletroquímicos é caracterizada pelo significativo aumento do transporte de massa¹⁴ que melhora a sensibilidade analítica em comparação a medidas silenciosas e também promove a ativação da superfície eletródica¹².

A eletroquímica pode contribuir para a solução de problemas de tratamento de resíduos. Entre as características que a tornam atrativa, destaca-se a versatilidade, eficiência de energia, facilidade de automação, compatibilidade ambiental e baixo custo efetivo¹⁵. As eletrólises em águas residuais, possivelmente contaminadas com pesticidas, podem ser utilizadas para a transformação total desses compostos em CO₂ e H₂O¹⁵. Entretanto, a adsorção e/ou insolubilização de produtos da oxidação dessas moléculas orgânicas nas superfícies dos eletrodos pode diminuir a eficiência dos processos.

A capacidade do ultra-som em limpar e reativar as superfícies eletródicas minimiza o problema de inativação, melhorando a eficiência de degradação dos compostos orgânicos. Além disso, o ultra-som gera uma maior quantidade de radicais hidroxila pela própria sonólise da água, melhorando consideravelmente o processo eletroquímico para destruição de resíduos perigosos¹⁶.

1.2. PESTICIDAS E SUBPRODUTOS DE INTERESSE

Em virtude da alta toxicidade, da persistência no ambiente e da possibilidade de contaminação, os pesticidas metilparation (MP) e o seu subproduto 4-nitrofenol (4-NF), carbaril e pentaclorofenol (PCF) são estudados pelo nosso grupo de pesquisa. As fórmulas estruturais e algumas propriedades físico-químicas desses compostos são apresentadas na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente.

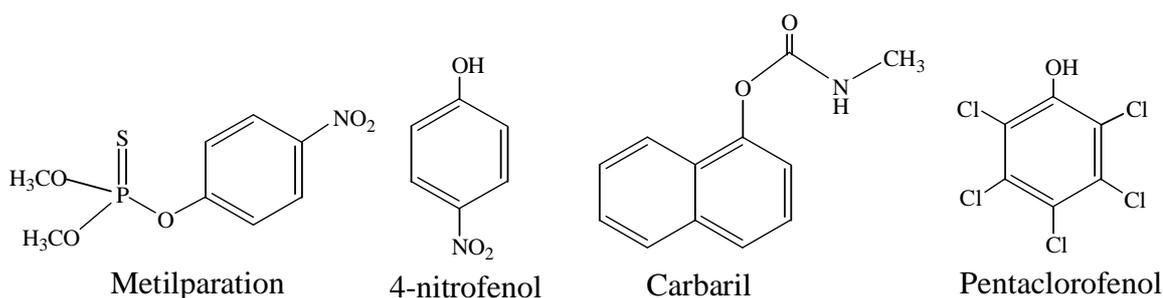


Figura 1: Fórmulas estruturais dos compostos de interesse.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos compostos tóxicos¹⁷.

Propriedades	Metilparation	4-nitrofenol	Carbaril	Pentaclorofenol
Massa molar / g mol ⁻¹	263,21	139,11	201,22	266,34
Ponto de fusão / °C	37-38	113-114	142	190-191
Solub. em água / g L ⁻¹	5 x 10 ⁻²	16	1,20 x 10 ⁻¹	8 x 10 ⁻⁵

O MP (o,o-dimetil o-p-nitrofenil fósforotioato) é um inseticida e acaricida da classe dos organofosforados usado no tratamento do solo e folhagens de uma variedade de culturas. É classificado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) como um pesticida intensamente tóxico. É conhecido que a toxicidade aguda destes compostos organofosforados é causada pela inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE) no sistema nervoso¹⁸, ocasionando paralisia respiratória e morte. Esta enzima hidrolisa a acetilcolina em sinapses colinérgicas e em junções neuromusculares, apresentando um papel importante na comunicação das células^{19,20}. Além disso, a degradação do MP inclui a formação de análogos

fenólicos, como o 4-NF que pode apresentar uma significativa toxicidade ao ambiente e aos humanos²¹.

Segundo a ANVISA²² e o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA)²³, o MP é aplicado em culturas de frutas e legumes. Como exemplo, os limites máximos de resíduos (LMRs) permitidos para esse composto em culturas de batata, milho e frutas cítricas são 50, 500 e 1000 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Essas agências não estabelecem LMRs para o 4-NF, pois este não é aplicado diretamente nas culturas agrícolas. Entretanto, é possível se realizar uma analogia com os valores dos LMRs do MP. Por outro lado, o 4-NF pode contaminar o ambiente por meio de resíduos provenientes das indústrias químicas. Deste modo, a EPA estabeleceu o valor de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ como o LMR do composto para águas em geral²⁴.

Entre os pesticidas carbamatos destaca-se o carbaril (1-naftil N-metilcarbamato), inseticida de largo espectro, usado para o controle de pragas em culturas, como abacaxi, algodão, maçã, tomate, entre outras, além do uso como moluscicida e acaricida²⁵. O governo do Reino Unido admite a existência de ligações entre o carbaril e o câncer. A exposição dos humanos a este composto pode causar a inibição da enzima colinesterase, originando problemas neurológicos²⁶. A ANVISA²⁷ estabeleceu os LMRs permitidos para o carbaril em diferentes culturas agrícolas, sendo o valor para a cultura de abacaxi de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Clorofenóis constituem-se num grupo particular de compostos tóxicos que apresentam efeitos carcinogênicos em humanos. Entre estes, o PCF é aplicado como fungicida, inseticida e conservante de madeiras, embora seja proibido em muitos países como o Brasil. Devido à sua solubilidade e persistência em água, existem sérios riscos de contaminação do lençol freático com conseqüente contaminação da água para consumo humano²⁸.

1.2.1. Determinação eletroanalítica do metilparation, 4-nitrofenol e carbaril em amostras ambientais

Muitos trabalhos foram encontrados na literatura a respeito da determinação desses compostos (MP, 4-NF e carbaril) utilizando principalmente biossensores baseados na inibição da enzima AChE, eletrodos de carbono vítreo ou de pasta de carbono modificados, eletrodos de mercúrio e eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), e serão detalhados a seguir.

Os biossensores baseados na inibição da enzima AChE pelos pesticidas MP e carbaril são bastante utilizados. Del Carlo *et al.*²⁹ mostraram a aplicação de um ensaio eletroquímico baseado na inibição desta enzima utilizando eletrodos impressos para a determinação de resíduos destes compostos em amostras de alimentos (ovo, carne bovina, leite e mel) após pré-tratamento das matrizes. Os limites de detecção (LD) obtidos utilizando o sistema proposto para o MP e para o carbaril foram de 1 e 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Dondoi *et al.*³⁰ desenvolveram um biossensor potenciométrico no qual a enzima AChE foi misturada com albumina de soro bovino e imobilizada com glutaraldeído em uma membrana de éster celulose. O biossensor foi impregnado em um eletrodo de vidro de pH. A atividade enzimática foi monitorada antes e após a inibição da enzima pelos pesticidas etilparaoxon, metilparation e diclorvos pela medida do decréscimo do valor de pH na superfície do eletrodo de vidro. Especificamente, o LD para o MP foi de 263,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método foi aplicado para a determinação dos compostos de interesse em amostras de águas de torneira.

Pedrosa *et al.*³¹ estudaram a imobilização da AChE sobre camadas autorganizadas de eletrodo de ouro para a determinação do MP e do carbaril. O biossensor amperométrico desenvolvido gerou valores de LD de 9,3 e de 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o MP e carbaril, respectivamente. Entretanto, este estudo não mostrou a aplicação do método em matrizes ambientais. Em outro trabalho, Pedrosa *et al.*³² relataram a aplicação desse sensor para a determinação dos mesmos pesticidas em amostras de águas e de alimentos (tomate, maçã e

laranja) comparando os resultados com aqueles obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A seguir, são detalhados alguns trabalhos realizados por Du *et al.*^{33 - 37}. No primeiro estudo³³, os autores desenvolveram um método eletroquímico para a determinação dos pesticidas MP, monocrotofós e carbaril usando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro coloidais. O sinal analítico se baseou na diminuição da atividade da enzima AChE ocasionada pela interação com os pesticidas. Valores de LDs e aplicações do biossensor para a detecção dos analitos em matrizes ambientais não foram relatados.

No segundo trabalho³⁴, foi desenvolvido um método para a imobilização da AChE em eletrodos de ouro modificados com monocamadas auto-organizadas de cisteamina acoplados com “CdTe quantum dots” para a determinação amperométrica de carbaril. As nanopartículas de CdTe aumentaram a área da superfície para a imobilização da enzima e sua atividade electrocatalítica promoveu a eletroxidação da tiocolina, aumentando a sensibilidade da detecção do pesticida, obtendo um valor de LD de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$. O biossensor foi aplicado para a determinação direta do analito em amostras de alho sem pré-tratamentos. No terceiro estudo³⁵, foi mostrada a determinação quantitativa do carbaril usando um sensor amperométrico baseado na inibição da enzima AChE em que a quitosana é depositada electroquimicamente sobre a superfície de um eletrodo de ouro. O LD obtido foi de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e a metodologia foi aplicada em amostras de alho sem pré-tratamento prévios.

Em outro trabalho³⁶, os autores imobilizaram a enzima AChE em nanotubos de carbono de paredes múltiplas sobre monocamadas auto-organizadas de alcanotióis depositadas sobre eletrodos de ouro. Este interessante sistema gerou um LD de $600 \mu\text{g L}^{-1}$ e este sensor foi aplicado para a determinação do carbaril em amostras de alho. Cai e Du³⁷ também imobilizaram a enzima AChE ligada covalentemente a um compósito de acetato-celulose e nanotubos de carbono de paredes múltiplas sobre eletrodos impressos para a

determinação do carbaril, obtendo-se um LD de $4 \mu\text{g L}^{-1}$. Este sensor também foi aplicado para a determinação do composto em amostras de alho.

Bucur *et al.*³⁸ desenvolveram um biossensor amperométrico para a determinação de pesticidas carbamatos, entre eles, o carbaril, baseado na inibição da enzima AChE. A enzima foi imobilizada pelo método sol-gel em eletrodos impressos modificados com 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ). A atividade enzimática foi monitorada pela medida da tiocolina produzida pela hidrólise da acetiltiocolina, usando o TCNQ como mediador. As enzimas AChE, provenientes de *Drosophila melanogaster* (drosófilas) foram escolhidas para aumentar a sensibilidade de detecção dos pesticidas e evidenciaram uma melhora substancial nos LD se comparados às colinesterases de outras fontes. Três enzimas mutantes foram testadas contra os inseticidas carbaril, carbofurano e pirimicard. Particularmente para o carbaril, o melhor LD foi obtido com a enzima mutante Y370A ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Esses biossensores foram aplicados para análises dos compostos em dois tipos de água potável.

Lee *et al.*³⁹ desenvolveram um biossensor potenciométrico, baseado na injeção em fluxo para a determinação de pesticidas carbamatos. O mecanismo do biossensor também se baseou na inibição da enzima AChE pelos pesticidas. Esses compostos, em concentrações de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, inibiram o sensor enzimático, demonstrando a utilidade do método. O tratamento para regeneração enzimática com piridina-2-aldoxima permitiu o uso repetido do sensor. Curvas analíticas para o carbaril no intervalo de concentrações de 10^{-11} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram obtidas, originando um LD de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$.

Skladal *et al.*⁴⁰ desenvolveram biossensores para a determinação de carbamatos (aldicarb, carbaril, carbofuran, metomil e propoxur) em legumes, baseados em cinco diferentes colinesterases como elementos de reconhecimento e eletrodos impressos como transdutores amperométricos. O biossensor foi usado com sucesso para análise direta dos pesticidas em extratos de batatas e cenouras sem etapas de pré-tratamentos.

Vários trabalhos foram encontrados a respeito da determinação dos compostos de interesse sobre eletrodos de carbono vítreo ou de pasta de carbono modificados. Alguns deles são apresentados a seguir.

Fan *et al.*⁴¹ reportaram a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com pasta de nanotubo de carbono de paredes simples usando um líquido iônico como ligante. O eletrodo mostrou boa eletrocatalise para a redução do MP e determinou-se o LD de $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, foi possível determinar simultaneamente o MP e o 4-NF em água pura e em amostras de maçãs após pré-tratamentos das amostras. Li *et al.*⁴² desenvolveram um procedimento voltamétrico para a determinação do MP usando eletrodos de carbono vítreo modificado com um filme compósito de dicetil fosfato e nanotubo de carbono de paredes simples. Uma excelente atividade eletrocatalítica para a redução do analito foi observada, obtendo-se um LD de $52,6 \mu\text{g L}^{-1}$. O sensor foi utilizado para a determinação do pesticida em amostras de lagos contaminadas, sem pré-tratamentos.

Luo *et al.*⁴³ investigaram a redução eletroquímica de isômeros de nitrofenóis (orto, meta e para) em um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono, obtendo um LD especificamente para o p-nitrofenol de $55,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Yang⁴⁴ mostrou a determinação direta do 4-NF também sobre um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono, obtendo-se um LD de $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$. A metodologia foi aplicada com sucesso para a determinação do composto em várias amostras de águas de lagos. Du *et al.*⁴⁵ utilizaram o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto para a determinação de MP, obtendo um LD de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$. O desempenho do eletrodo foi avaliado na determinação direta do analito em amostras de alho. Li⁴⁶ desenvolveu uma metodologia para a determinação voltamétrica do 4-NF sobre um eletrodo de carbono vítreo modificado com policarmina obtendo um LD de $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, a metodologia foi aplicada para a detecção do composto em águas de lagos.

El Mhammedi *et al.*⁴⁷ modificaram um eletrodo de pasta de carbono com hidroxiapatita para a detecção do 4-NF usando a voltametria de onda quadrada (SWV), obtendo um LD de $11 \mu\text{g L}^{-1}$. O eletrodo apresentou boa repetibilidade e foi utilizado para a determinação do analito em amostras de águas. Lima *et al.*⁴⁸ desenvolveram um sensor amperométrico para o 4-NF usando um eletrodo de carbono vítreo modificado com tetra(N-metil-4-piridil) porfirina de ferro (III) e ftalocianina tetrasulfonada de cobre, obtendo um LD de $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$. Este sensor também foi aplicado para a determinação do analito em amostras de águas. Outros trabalhos para a determinação do 4-NF também foram relatados utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com tetracianoetilenito de lítio e filme de poli-lisina⁴⁹ (LD = $1,04 \mu\text{g L}^{-1}$) e com montmorilonito de sódio-antraquinona de⁵⁰ (LD = $20 \mu\text{g L}^{-1}$). Em ambos os estudos, o desempenho do eletrodo foi observado na determinação do analito em águas.

Yunhe *et al.*⁵¹ utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósitos de Au-TiO₂ e quitosana em conjunto com a voltametria de pulso diferencial para a determinação de MP, obtendo-se um LD de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. A metodologia foi avaliada na detecção do analito em amostras de legumes (cenoura, alface e repolho) após pré-tratamentos das amostras. Du *et al.*⁵² modificaram um eletrodo de carbono vítreo com quitosana e nanopartículas de ZrO₂ para a determinação de MP. Os autores obtiveram um LD de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e observaram a aplicabilidade do eletrodo na detecção do analito em amostras de alho sem prévios tratamentos da matriz. Li *et al.*⁵³ desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofilme de TiO₂ impresso para a determinação analítica do paration e obtiveram um LD de $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$. O sensor foi aplicado para a determinação do pesticida em amostras de legumes (pepino e repolho) após pré-tratamentos das matrizes.

Metodologias analíticas para a determinação do MP sobre o eletrodo de mercúrio também foram relatadas na literatura. Castanho *et al.*⁵⁴ utilizaram a polarografia de pulso

diferencial para a detecção do MP em amostras de solos sobre o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE), obtendo um LD em água pura de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e uma faixa de detecção de 17 a $21 \mu\text{g L}^{-1}$ para amostras de solos. Ni *et al.*⁵⁵ utilizaram a voltametria de redissolução por pulso diferencial para a determinação de MP, etilparation e fenitrothion sobre um eletrodo de mercúrio. Por meio de estudos quimiométricos, foi possível a determinação simultânea dos compostos. Em adição, o método proposto foi aplicado para a determinação dos pesticidas em amostras de legumes (pepino, batata e espinafre) após pré-tratamentos das amostras. Dos Santos e Mascini⁵⁶ desenvolveram e avaliaram o método de injeção seqüencial para a determinação de MP por voltametria de redissolução adsorptiva sobre um eletrodo de mercúrio. Os valores de LD e limite de quantificação (LQ) para o MP foram de 2 e $7 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, sendo a metodologia aplicada em amostras de águas naturais.

A determinação analítica do MP, 4-NF e do carbaril em águas naturais por SWV^{57,58}, uma técnica bastante utilizada para a determinação de pesticidas⁵⁹⁻⁶², sobre os eletrodos de mercúrio e de DDB foi realizada pelo nosso grupo de pesquisa^{24,63-65}. Os LDs obtidos utilizando o eletrodo de diamante foram de $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para o MP; 2,8 e $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para a oxidação e redução do 4-NF, respectivamente, e $8,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para o carbaril. Em todos esses estudos sobre o eletrodo de DDB, observou-se a freqüente inativação eletródica devido à adsorção e/ou insolubilização de produtos da oxidação e/ou redução dos analitos, sendo necessárias constantes reativações da superfície do DDB.

É importante salientar que a determinação desses analitos em alimentos sobre o eletrodo de DDB não foi reportada na literatura. Portanto, no presente trabalho, a radiação de ultra-som foi associada à SWV para a determinação destes compostos em amostras de alimentos sobre o eletrodo de DDB, observando os efeitos de aumento do transporte de massa e de ativação contínua da superfície eletródica, ambos providenciados pelo ultra-som.

1.2.2. Degradação eletroquímica e sonoquímica do pentaclorofenol e do carbaril

A degradação eletroquímica do PCF e do carbaril usando diferentes tipos de materiais eletródicos tem sido apresentada em trabalhos da literatura.

Rodgers *et al.*⁶⁶ avaliaram a oxidação eletroquímica como método de remediação para fenóis clorinados (mono, di, tri e pentaclorofenol) e notaram problemas de inativação do ânodo pela formação de filmes oligoméricos na superfície eletródica. Os autores avaliaram a eficiência e o mecanismo de oxidação dos compostos em diferentes materiais eletródicos (ânodos de PbO₂, SnO₂ e IrO₂). Gattrell e MacDougall⁶⁷ estudaram a oxidação eletroquímica do PCF em fase aquosa sobre eletrodos de carbono pirolítico, carbono vítreo, ouro e platina nas regiões de evolução de oxigênio e observaram a formação do produto insolúvel 2,3,4,5,6-pentacloro-4-pentaclorofenóxi-2,5-ciclohexadienona (PPCHD) nas superfícies dos eletrodos. Quiroz *et al.*⁶⁸ estudaram a oxidação eletroquímica do PCF em meio aquoso (NaOH 0,1 mol L⁻¹ a pH 10) usando eletrodos de Ti/SnO₂ aplicando diferentes valores de densidade de corrente (10, 30 e 50 mA cm⁻²). A concentração do PCF e dos produtos formados durante o processo de oxidação foi monitorada por espectroscopia UV-Vis e HPLC. A oxidação ocorreu pela participação de radicais hidroxila formados na superfície eletródica. Em adição, 92 % do analito foram mineralizados a CO₂ usando uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻².

Wang e Wang⁶⁹ avaliaram a degradação eletroquímica do PCF em um diafragma contendo gás hidrogênio e ar atmosférico usando um eletrodo de Pd/C para difusão de gás. Os resultados indicaram que a eficiência de remoção e o grau de decloração do PCF excederam 80 % após 120 minutos, formando fenol como produto de reação. Cui *et al.*⁷⁰ prepararam eletrodos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas dopados com paládio para hidrodehalogenação eletrocatalítica do PCF. A completa degradação do composto foi alcançada em 180 minutos com eficiência de decloração de 96 %. A degradação

fotoeletrocatalítica do PCF também é relatada na literatura utilizando eletrodos de filme de nanotubo de TiO₂ não dopado⁷¹, dopado com zinco⁷² e com silicone⁷³.

Especificamente para o caso do carbaril, poucos trabalhos foram encontrados. Pérez-López *et al.*⁷⁴ estudaram a oxidação coulométrica do carbaril por 540 minutos em um eletrodo de platina em meio de solução tampão BR pH 7,0 e observaram a transformação de 96 % do pesticida em 1,4-naftoquinona, um subproduto tóxico. Miwa *et al.*⁷⁵ desenvolveram um sistema de tratamento eletroquímico para a degradação do carbaril usando eletrodos de óxidos (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ e Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O₂) em meio de H₂SO₄ e de NaCl, alcançando níveis de degradação menores que 30 % e de 100%, respectivamente, em 120 minutos de processos. Os resultados demonstraram a participação de espécies Cl⁻, parcialmente oxidadas na superfície do eletrodo, que atuam como intermediários na transferência eletrônica entre a molécula do pesticida e o eletrodo. Malpass *et al.*⁷⁶ apresentaram a degradação do carbaril por método eletroquímico e fotoeletroquímico usando o eletrodo de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂. Os resultados demonstraram que a degradação eletroquímica foi significativamente melhorada na presença da luz UV. Os autores ressaltam que a completa remoção do pesticida em 120 minutos foi realizada sem a adição de NaCl, evitando a formação de espécies orgânicas cloradas.

Em um trabalho realizado pelo nosso grupo de pesquisa, Codognoto *et al.*⁷⁷ mostraram a combustão eletroquímica do PCF usando o eletrodo de DDB, avaliando-se o efeito do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. As eletrólises potencioestáticas⁷⁸ foram realizadas em três potenciais diferentes, isto é, logo após o pico de oxidação do composto (0,9 V vs. Ag/AgCl) e em dois valores de potenciais na região de desprendimento de oxigênio (2,0 e 3,0 V vs. Ag/AgCl). Em todos esses estudos, foi observada uma intensa inativação da superfície eletródica, devido à adsorção e/ou insolubilização de produtos da oxidação do pesticida, sendo necessárias constantes reativações da superfície do DDB. Devido às características de

ativação das superfícies eletródicas proporcionadas pelo ultra-som, decidiu-se aplicar essa fonte de radiação em conjunto às eletrólises potenciostáticas. Adicionalmente, estudos preliminares a respeito da degradação do carbaril usando o eletrodo de DDB na ausência e na presença do ultra-som também foram realizados.

A radiação de ultra-som aplicada a soluções aquosas gera uma grande quantidade de radicais hidroxila pela própria sonólise da água. Diante disso, o uso exclusivo do ultra-som para a degradação do PCF e do carbaril tem sido relatado.

Petrier *et al.*⁷⁹ avaliaram preliminarmente a degradação sonoquímica em meio aquoso do PCF e da atrazina usando frequências ultra-sônicas de 20 e 500 kHz. Os resultados mostraram que a rápida liberação de cloretos é o principal ponto da transformação ultra-sônica do PCF, tendo a participação de radicais hidroxila no mecanismo de degradação. Nagata *et al.*⁸⁰ avaliaram a degradação sonoquímica de soluções aquosas de 2-, 3- e 4-clorofenol e PCF em atmosfera de ar ou argônio. Observaram que a principal via de degradação de clorofenóis ocorre via radicais hidroxila e que a adição de Fe^{2+} acelera a degradação, devido à regeneração desses radicais com peróxido de hidrogênio. Weavers *et al.*⁸¹ estudaram a decomposição sonoquímica do PCF também em frequências do ultra-som de 20 e 500 kHz. Os resultados mostraram que houve a ocorrência de pirólise e de reação via radicais hidroxila na decomposição, gerando produtos como o-cloranil, tetraclorocatecol, oxalato e íons cloreto.

Shen *et al.*^{82,83} avaliaram a degradação do PCF utilizando frequências ultra-sônicas de 16, 800 e 16/800 kHz, sendo obtidos maiores níveis de degradação utilizando bifrequências de radiação. Entretanto, o pesticida não foi completamente mineralizado. Nestes mesmos trabalhos, um método efetivo para degradação e mineralização do PCF foi também proposto utilizando a combinação de ultra-som e reagente de Fenton. Em outro trabalho interessante, Xu *et al.*⁸⁴ estudaram a degradação ultra-sônica do PCF avaliando a influência do pH da

solução, concentração inicial do pesticida e intensidades de aplicação da radiação. O analito pode ser totalmente degradado em 3 horas se tetracloreto de carbono, que pode gerar radicais livres, for adicionado à solução. A degradação do PCF também foi avaliada usando a combinação da radiação de ultra-som com nanopartículas de Ni-Fe⁸⁵, íon ferro⁸⁶ e nanofios de Fe@Fe₂O₃⁸⁷.

Em relação à degradação sonoquímica do carbaril, poucas informações foram relatadas. Da Silva *et al.*⁸⁸ estudaram a decomposição sonoquímica do carbaril em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que o processo realizado a 80°C promoveu a decomposição completa do analito em aproximadamente 105 minutos, devido à somatória de alguns fatores como a decomposição térmica, difusão favorecida do analito para interface das bolhas de cavitação e atuação dos radicais oxidantes.

Uma vez que não há trabalhos na literatura especializada que relatam a degradação eletroquímica do PCF e do carbaril em associação com o ultra-som, justifica-se o desenvolvimento de metodologias sonoeletroquímicas usando o eletrodo de DDB para este tipo de estudo.

1.3. O ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

O eletrodo de DDB apresenta propriedades eletroquímicas significativamente diferentes de outras formas de carbono, como carbono vítreo e grafite pirolítico. Dentre as propriedades atrativas deste eletrodo^{89 - 92}, pode-se mencionar a extensa janela eletroquímica devido a pouca reatividade química da superfície do diamante, a grande resistência a vários meios agressivos, as baixas correntes capacitivas devido à baixa densidade dos estados de superfície e sua robustez mecânica, que o caracteriza como um material ideal para experimentos sonoeletroquímicos^{93,94}.

Devido à alta estabilidade anódica e ampla janela de potencial para a descarga da água⁹¹, o eletrodo de DDB é um excelente material para a combustão completa de compostos

orgânicos no tratamento de água residuárias. Dependendo do potencial aplicado, a oxidação destes compostos na superfície do DDB pode obedecer dois mecanismos: transferência eletrônica direta na região de potencial antes do desprendimento de oxigênio (estabilidade da água) e oxidação indireta via radicais hidroxila eletrogerados⁹⁵, na região de potencial do desprendimento de oxigênio (decomposição da água).

Diante dessas características, o eletrodo de DDB tem sido extensivamente utilizado para determinações analíticas e degradações de diversos pesticidas e subprodutos⁹⁶⁻⁹⁸.

É importante ressaltar que um pré-tratamento catódico é um meio simples e eficiente para gerar superfícies do DDB altamente reativas, resultando em baixos limites de quantificação e excelente reprodutibilidade das respostas analíticas⁹⁹. Entretanto, um trabalho recente¹⁰⁰ mostrou a perda de tal atividade da superfície com o tempo de exposição na atmosfera, sendo esta atividade recuperada por polarizações catódicas adicionais. Esses resultados enfatizam a necessidade de se efetuar um pré-tratamento catódico antes da realização dos experimentos eletroquímicos, para garantir resultados confiáveis e reprodutíveis¹⁰⁰.

1.4. O USO DE ULTRA-SOM EM ELETROQUÍMICA

1.4.1. Aspectos gerais

A produção do ultra-som é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, conhecido como cavitação. Durante a etapa de compressão, a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em vácuo chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades^{101,102}. Em Química, o ultra-som tem sido utilizado em sínteses orgânicas, polimerização, sonólise, preparo de catalisadores e sonoeletrossíntese^{101,102}.

A aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos^{12,13,103-105} caracteriza-se pela significativa influência no transporte de massa até a interface eletrodo-solução¹⁰³, em conjunto com efeitos de limpeza de superfícies eletródicas¹⁰⁶.

Em química o uso da radiação de ultra-som pode ser dividido em duas principais áreas: processos homogêneos e heterogêneos. Os processos homogêneos podem ser induzidos por um colapso parcial ou total (cavitação) de pequenas bolhas¹⁰¹ que são acopladas a flutuações de pressão induzidas pelo ultra-som. Esses eventos de cavitação têm sido mostrados como uma fonte local de alta energia térmica, suficiente para uma clivagem homolítica de compostos presentes próximos ou na fase de vapor dentro da bolha. Espécies geradas sob estas condições como, por exemplo, radicais hidroxila¹⁰⁷, halogêneos¹⁰⁸ e outros radicais¹⁰⁹ causam processos químicos nas proximidades das bolhas presentes na solução. Os efeitos em processos heterogêneos incluem a erosão de superfícies sólidas e uma mudança drástica no transporte de massa. A erosão é induzida por cavitação assimétrica¹¹⁰ próximo à interface eletrodo-solução. Assim, esse processo é responsável pela danificação e limpeza da superfície, que em alguns casos, mostram a presença de partículas ou filmes aderentes.

Os processos físicos relacionados ao transporte de massa como resultado de uma mistura do fluxo acústico e cavitação na eletroanálise são bem relatados na literatura¹¹¹. O termo sonoeletroanálise é usado quando o ultra-som é aplicado a medidas eletroanalíticas. Metodologias sonoeletroanalíticas para análises de metais como, por exemplo, o cádmio¹¹², apresentam LDs na ordem de 10^{-11} mol L⁻¹ utilizando técnicas voltamétricas de redissolução. Tais metodologias facilitam as análises em matrizes complexas, mediante efeitos de limpeza eletródica, por exemplo, de chumbo em vinho¹¹³ e de compostos orgânicos como a dopamina em amostras de ovo¹¹⁴.

A combinação do ultra-som e a eletroquímica pode ser uma solução conveniente para os problemas de tratamentos de águas residuárias devido às dificuldades encontradas pelas

técnicas convencionais como oxidação eletroquímica, aquecimento da água sob condições supercríticas e processos oxidativos. A radiação de ultra-som pode melhorar a degradação eletroquímica de compostos por dois mecanismos: físico (i) e químico (ii)¹⁶.

(i) A propagação de ondas acústicas em meios líquidos induz à cavitação, provocando o colapso violento das bolhas a altas pressões acústicas. Entre os efeitos físicos desses colapsos estão as altas ordens de micromisturas e a limpeza das superfícies eletródicas por dissolução das camadas inibidoras, resultando principalmente na melhoria da transferência de massa sólido-líquido entre o eletrodo e a solução¹⁶.

(ii) Os efeitos químicos são também conseqüências dos colapsos violentos. A teoria do “*hot spot*” prediz temperaturas de milhares de kelvins e pressões de centenas de atmosferas dentro da bolha no final da compressão. Sob tais condições estáticas, espécies oxidadas são geradas pela clivagem homolítica das moléculas (gases e solvente). Em meios aquosos e na presença do oxigênio, os radicais assim formados podem melhorar consideravelmente o desempenho do processo eletroquímico para a destruição de resíduos perigosos¹⁶.

Diante desses interessantes aspectos, o uso do ultra-som é uma das aplicações tecnológicas avançadas de oxidação no tratamento de efluentes, pois acelera a destruição de contaminantes na fase líquida^{115 - 118}. Há três regiões importantes que devem ser consideradas em relação aos processos sonoquímicos em meio aquoso. A primeira região é o interior do colapso das bolhas de cavitação no qual existem condições termodinâmicas extremas, devido às altas temperaturas e pressões^{119,120}. Nesta região, acontece a rápida pirólise dos solutos voláteis. As moléculas de água sofrem decomposição térmica para produzir átomos de H e radicais OH•, fortes oxidantes não seletivos de poluentes orgânicos presentes em efluentes^{12,121,122}. A segunda região é o limite interfacial entre as fases líquida e gasosa na qual a temperatura é mais baixa que dentro das bolhas, mas ainda alta, para causar a decomposição térmica de solutos orgânicos. Acredita-se que os radicais reativos estejam

localizados majoritariamente nesta região. A terceira região é o seio da solução (normalmente em temperatura ambiente) onde podem acontecer diversas reações entre os solutos orgânicos e os radicais¹²³.

Na fase líquida, uma concentração constante das espécies radicais reativas é mantida por meio da irradiação contínua do ultra-som. Apesar da geração de radicais OH• ser a chave da decomposição eficiente de materiais orgânicos, a recombinação de OH• para produzir H₂O₂, ambos na fase gasosa das bolhas ou na fase líquida da solução, é o principal processo que limita a quantidade de radicais reativos acessíveis para as moléculas orgânicas. Esta limitação resulta em uma perda de eficiência global, já que o H₂O₂ gerado sonoquimicamente, por si só, não pode reagir com a molécula orgânica desejada e com isso decompô-la¹²⁴.

1.4.2. Considerações experimentais

Quando o ultra-som é aplicado a um sistema eletroquímico, parâmetros como a frequência (Hz), usualmente entre 20 e 800 kHz, a intensidade (W), o poder ultra-sônico (W cm⁻²) determinado por calorimetria¹²⁵ e a fonte de liberação do ultra-som devem ser considerados. O poder ultra-sônico é o parâmetro mais importante quando a radiação é aplicada a um sistema eletroquímico, pois há uma relação direta com o valor da corrente do processo redox¹²⁶. Fontes ultra-sônicas de alta frequência são conhecidas por produzirem uma maior quantidade de radicais hidroxila em meio aquoso em relação a fontes de baixa frequência utilizando um mesmo poder ultra-sônico. As altas frequências geralmente favorecem os mecanismos químicos envolvendo radicais (clivagem de ligações do substrato ou pela sonólise da água). Por outro lado, baixas frequências são mais eficientes para efeitos mecânicos, como a eliminação de gases e a limpeza das superfícies eletródicas.

Diante dos trabalhos publicados na literatura a respeito da introdução da radiação de ultra-som em uma célula eletroquímica, as duas maiores fontes de liberação do ultra-som encontradas foram os banhos ultra-sônicos e as sondas de imersão em forma de ponteira.

O banho ultra-sônico consiste de um número de transdutores de frequência fixa (20-100 kHz) e tem a capacidade de limpar as superfícies e de ajudar a dissolução de substâncias¹⁰³. O banho é preenchido com água destilada e a célula eletroquímica convencional é colocada em uma posição fixa¹²⁷. Neste arranjo, a célula é eletricamente separada e as ondas sonoras penetram na parede do material da célula (comumente vidro) antes de atingir o reator eletroquímico convencional. Este tipo de fonte tem sido usado em reações de polimerização¹²⁸, eletrodeposição de metais^{129,130} e em estudos mostrando a influência da intensidade do ultra-som aplicado na resposta sonoeletroquímica de alguns compostos^{126,131}.

Por outro lado, estudos com o transdutor ultra-sônico em forma de ponteira são bem mais frequentes. Este consiste de um transdutor acoplado a uma ponteira (liga de titânio: Ti-6Al-4V) devidamente inserida na célula eletroquímica. O equipamento que produz ultra-som converte 50/60 Hz a uma alta frequência de energia elétrica, que é transmitida a um transdutor piezoelétrico, transformando-se em vibrações mecânicas. As vibrações são intensificadas pelas “*probes*”, criando ondas de pressão nos líquidos. Essa ação forma milhões de bolhas microscópicas (cavidades) que expandem durante a pressão negativa e implodem violentamente durante a pressão positiva. Como as bolhas implodem, elas causam milhões de ondas de choque, gerando extremas pressões e temperaturas nos sítios de implosão, com uma liberação de alta energia. Desta maneira, em frente à ponteira há a formação de nuvens de bolhas cavitacionais a altas intensidades¹⁰³. Alkire e Perusich¹³² e Compton *et al.*^{133 - 136} mostraram várias configurações para a determinação de diversos analitos, entre elas, quando o eletrodo de trabalho e a ponteira são colocados no mesmo ou em diferentes compartimentos na mesma célula.

A ponteira ultra-sônica apresenta uma série de vantagens¹⁰³ em relação ao banho ultra-sônico. Entre as principais podemos citar: (i) a ponteira pode suportar altas intensidades de

ultra-som ($10-1000 \text{ W cm}^{-2}$). Esta radiação diretamente aplicada ao sistema eletroquímico pode ser controlada pela amplitude da vibração da ponteira; (ii) a distância da ponteira ao eletrodo pode ser usada como parâmetro para controlar a radiação de ultra-som em um sistema eletroquímico; (iii) a ponteira pode ser usada como um eletrodo; (iv) a geometria e as dimensões da célula eletroquímica têm pequeno efeito sobre os processos eletródicos observados. Os experimentos podem ser conduzidos usando arranjos geométricos alternativos da ponteira em relação ao eletrodo de trabalho, sendo: (a) geometria “*face on*”^{137 - 140}: ponteira do ultra-som é colocada em frente ao eletrodo de trabalho. (b) geometria “*side-on*”¹⁴¹: o eletrodo de trabalho é colocado perpendicularmente à ponteira do ultra-som. (c) a ponteira do ultra-som pode ser usada como eletrodo de trabalho (*sonotrodo*)¹⁴².

Um detalhe experimental importante é relacionado à dureza do material eletródico. Na presença do ultra-som, os eletrodos são expostos a condições extremas provocada por altas pressões e fluxos induzidos pela forte cavitação, suficientes para causar uma erosão nas superfícies. Compton *et al.*¹³⁷ mostraram que os eletrodos de platina e de alumínio são degradados após alguns minutos de exposição ao ultra-som. Em materiais como o carbono vítreo^{143,144}, nenhum dano foi detectado após um período de 30 minutos de aplicação da radiação. Por outro lado, esse tempo aplicado à superfície do ouro¹⁴⁴, causou uma considerável rugosidade. Apesar disso, estes materiais podem ser usados em estudos sonoeletroquímicos, visto que estes danos dependem, por exemplo, da intensidade da radiação aplicada e também da distância entre o eletrodo e a ponteira de titânio. Uma alternativa viável para substituir os materiais, tais como, o grafite e o carbono vítreo, é o diamante, devido a sua extrema dureza e resistência à corrosão.

1.4.3. O eletrodo de diamante e a sonoeletroquímica

Um dos materiais eletródicos mais utilizados em sonoeletroquímica é o eletrodo de DDB, visto que sob condições violentas não tem apresentado indícios de erosão ou destruição

da superfície^{93,94}. Por exemplo, a determinação de Pb^{2+} em sedimentos de rio sobre este eletrodo usando a sonovoltametria de redissolução foi realizada em 60 minutos, sem a ocorrência de danos na superfície eletródica¹³⁴, mostrando a aplicabilidade deste eletrodo em experimentos sonoeletróquímicos. Além disso, a geração simultânea de radicais hidroxila tanto pelo ultra-som quanto pela superfície do DDB pode contribuir para uma degradação mais eficiente, evidenciando uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos.

1.4.4. Influência no transporte de massa

O transporte de fluidos em um campo ultra-sônico ocorre por meio de fluxos acústicos, movimentação induzida pelo campo e cavitação¹⁴⁵. Em relação a fluxos acústicos, a radiação de ultra-som ou uma determinada intensidade de energia gera um significativo fluxo quando a energia ultra-sônica é absorvida pelo meio. Esse efeito é resultado da conversão da energia acústica em energia cinética no seio da solução. A movimentação induzida pelo campo ocorre quando o ultra-som passa por um fluido criando um deslocamento periódico das partículas do fluido. Se uma superfície eletródica é colocada suficientemente perto do transdutor ultra-sônico, o deslocamento periódico contribui para o sinal de corrente por meio de alternados aumento ou diminuição do transporte de espécies até a superfície eletródica. Esse processo é análogo ao que acontece no eletrodo de disco rotatório. A cavitação acústica engloba a nucleação, expansão e colapso das cavidades de vapor em um líquido sujeito ao ultra-som. O colapso violento dessas bolhas em um eletrólito pode produzir ondas de choque que contribuem para o transporte de massa¹⁴⁵. Se a bolha colapsa próxima à superfície eletródica, isso gerará um jato que melhora o transporte do fluido (Figura 2).

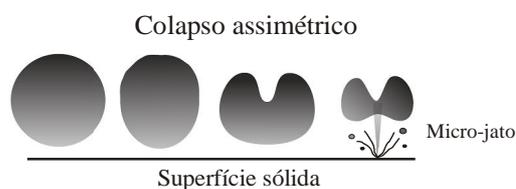


Figura 2: Ocorrência de micro-jatos quando a bolha colapsa perto da superfície (adaptada da ref. 111).

Em suma, a melhora do transporte de massa proporcionada pelo ultra-som é devida a dois processos transientes. A bolha colapsa na ou perto da interface eletrodo-solução com a formação de fluxos de altas velocidades direcionados à superfície eletródica, além da movimentação da bolha perto ou dentro da camada de difusão do eletrodo. É interessante notar que os fluxos acústicos são os maiores responsáveis pelo fluxo convectivo até a interface sólido-líquido.

Diante disso, o aumento do transporte de massa à superfície eletródica proporcionado pelo ultra-som pode ser medido assumindo uma diminuição da espessura da camada de difusão (δ). O modelo da camada de difusão permite uma descrição do transporte de massa à interface do eletrodo considerando uma subcamada laminar próximo à superfície e um gradiente de concentração aproximadamente linear através de uma fina camada adjacente ao eletrodo. A Equação 1 (onde n é o número de elétrons transferido, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão, A a área do eletrodo e C a concentração no seio da solução) descreve o transporte em um eletrodo submetido ao ultra-som baseado no modelo eletródico “acessivelmente” uniforme (valor de δ constante sobre a superfície do eletrodo), sendo o eletrodo maior que o tamanho da δ ^{103,104}.

$$I_{\text{lim}} = \frac{nFDAC_{\text{seio}}}{\delta} \quad (1)$$

Em sonoeletroquímica, a análise das correntes baseadas no modelo da camada de difusão de Nernst permite obter critérios adicionais a respeito do transporte de massa se espécies eletroativas com variados D são comparadas. O valor de δ é uma função de D , $\delta(D) = D^x$, cujo expoente x pode ser considerado um indicador da natureza do processo de transporte de massa¹⁴⁶. Em adição, δ depende do poder do ultra-som aplicado e do raio do eletrodo¹⁴⁷. O valor de δ é apreciavelmente menor para microeletrodos em relação a eletrodos de dimensões convencionais, embora, para ambos os casos, δ na presença do ultra-som seja significativamente menor que na ausência da radiação¹³⁸. Vale ressaltar que eletrodos de

dimensões na ordem de μm (entre 0,8 e 50,0 μm), conhecidos como ultramicroeletrodos, apresentam propriedades vantajosas em relação a eletrodos convencionais (maior que 50,0 μm). Suas dimensões são da mesma ordem que as da camada de difusão, implicando em uma alta velocidade no transporte de massa, devido à forma esférica da camada de difusão, o que facilita o estudo de reações eletródicas rápidas sob condições de estado estacionário atingidas em tempos muito mais curtos que com eletrodos convencionais¹⁴⁸.

Experimentos sonoeletroquímicos em que a ponteira do ultra-som é colocada em frente ao eletrodo mostraram que este se comporta como um eletrodo hidrodinâmico^{103,104}. Nesses casos, os processos de difusão e de convecção ocorrem simultaneamente, contribuindo para o transporte do material eletroativo até a superfície do eletrodo.

1.4.5. Limpeza das superfícies eletródicas

O ultra-som, quando aplicado diretamente à superfície de eletrodos, pode causar uma severa degradação da superfície pela erosão do material, assim como, induzir a ativação e melhoria no desempenho devido à limpeza do eletrodo¹². Em uma análise de nitrito em ovos¹⁴⁹, por exemplo, moléculas de proteínas e gorduras presentes nestas amostras se adsorvem na superfície, inativando o eletrodo. A determinação eletroquímica de íons cobre na cerveja é impossível devido à passivação do eletrodo por espécies orgânicas adsorvidas. As análises de amostras contendo proteínas, polímeros solúveis, açúcares e plasma sanguíneo são também impedidas pelas mesmas razões de bloqueio do eletrodo¹⁰⁵. Em todos esses estudos, estas moléculas adsorvidas são removidas pelo processo de cavitação (Figura 2)¹¹¹, efeito chave do processo de limpeza.

A depassivação dos substratos eletródicos é de fundamental importância para a sonoeletroquímica, na qual detecções eletroquímicas convencionais, por exemplo, por voltametria de redissolução anódica em um meio altamente passivador falharia. Em alguns

casos, a radiação de ultra-som transforma sinais de espécies metálicas dificilmente detectadas em sinais capazes de serem quantificados¹⁰⁴.

1.4.6. Aplicação do ultra-som em estudos eletroquímicos

1.4.6.1. Eletroanalítica

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura que se refere à eletroanálise mostra a determinação individual de metais ou de compostos orgânicos em diversas amostras, por técnicas clássicas (sem agitação da solução) tais como as voltamétricas. No entanto, cada uma dessas técnicas de análises “silenciosas” (sem o uso do ultra-som) é impedida pela falha/inativação do eletrodo que ocorre em aplicações analíticas não-ideais. Muitos meios analíticos encontrados externamente ao laboratório contêm materiais que podem passivar os eletrodos. Desta forma, uma monocamada de alguma substância cobrindo o eletrodo é suficiente para perturbar os processos eletródicos¹⁰⁵.

Como descrito anteriormente, a introdução do ultra-som em células voltamétricas tem um efeito marcante sobre o transporte de massa e características de ativação da superfície do eletrodo. O transporte de massa é aumentado por fluxo acústico e micro-fluxos (micro-bolhas), resultando em um colapso cavitacional local em direção à superfície eletródica. Em adição, a ativação da superfície pelo processo de cavitação pode ser usada com sucesso para ativar eletrodos passivados. O uso do ultra-som com técnicas eletroanalíticas oferece melhoras nas ordens de reações, tempo de análise, LDs e tempo de vida do eletrodo se comparados às condições alcançadas sem o uso do ultra-som¹⁰⁵.

Vários trabalhos foram encontrados na literatura relatando o uso do ultra-som em determinações eletroanalíticas de metais e íons inorgânicos utilizando técnicas de redissolução sobre diferentes tipos de eletrodo de trabalho e em diversas matrizes. Alguns destes trabalhos são detalhados a seguir, assim como aqueles que reportam a determinação de compostos orgânicos¹².

Kruusma *et al.*¹⁵⁰ determinaram cádmio e zinco em shampoo e pasta dentária usando eletrodos de carbono vítreo e de DDB. Em outro trabalho de Kruusma *et al.*¹⁵¹, concentrações de cádmio foram determinadas por voltametria de redissolução anódica em sangue humano na presença do ultra-som. Saterlay *et al.*¹³⁴ e Blythe *et al.*¹⁵² detectaram chumbo em sedimentos de rio e em amostras de petróleo usando eletrodos de DDB e de platina recobertos com mercúrio, respectivamente. Em outro trabalho publicado por Saterlay *et al.*¹⁵³, foi apresentada uma metodologia utilizando a voltametria de redissolução catódica assistida com o ultra-som, sobre o eletrodo de DDB, para a detecção de manganês em amostras de chá instantâneo. Os autores obtiveram um LD na ordem de 10^{-11} mol L⁻¹. Goodwin *et al.*¹⁵⁴ monitoraram os níveis de manganês em águas de rio usando um eletrodo de DDB e a voltametria de redissolução catódica. Hardcastle *et al.*¹⁵⁵ aplicaram a sonovoltametria de redissolução anódica sobre o eletrodo de carbono vítreo para a detecção de cobre em sangue humano. Outros estudos também foram relatados mostrando a detecção sonoeletroanalítica de zinco e cádmio em eletrodos de carbono vítreo modificados com filmes de bismuto¹⁵⁶, de metais pesados em mucosas de peixes¹⁵⁷, de nitrito¹⁴⁹ e de nitrato¹⁵⁸.

A determinação sonoeletroanalítica de compostos orgânicos ainda é bastante escassa, visto que, poucos trabalhos foram encontrados. Exemplificando, Saterlay *et al.*¹³⁵ desenvolveram um sensor voltamétrico para a detecção de 4-clorofenol sobre o eletrodo de DDB. Hardcastle *et al.*¹⁵⁹ utilizaram a sonoeletroanálise bifásica (etanol e etil acetoacetato) para a determinação de vanilina em essências naturais. Em contraste com a voltametria na ausência do ultra-som, a radiação facilitou a emulsificação e extração da vanilina, permitindo a obtenção de um melhor sinal voltamétrico. Beckett *et al.*¹⁶⁰ reportaram a detecção sonovoltamétrica do ácido 5-aminossalicílico em amostras fisiológicas sobre eletrodos de carbono vítreo e de platina. Ambos os trabalhos^{159,160} exploraram o efeito da limpeza da superfície eletródica proporcionada pelo ultra-som, facilitando a detecção analítica.

Akkermans *et al.*¹⁶¹ apresentaram a combinação da detecção eletroanalítica do ácido ascórbico (AA) por sonovoltametria e por voltametria de remoção por laser. Outro trabalho de Akkermans *et al.*¹⁶² relataram a comparação entre a sonovoltametria pulsada e voltametria de remoção por laser para a detecção da vitamina C em sucos de frutas. Compton e Matysik¹⁶³ analisaram o comportamento sonovoltamétrico do AA e do ácido dehidroascórbico (DHAA) sobre eletrodos de carbono vítreo usando a sonovoltametria pulsada.

1.4.6.2. Estudos de degradação

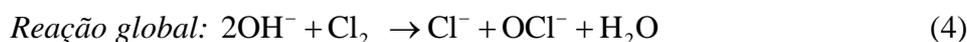
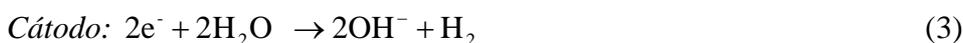
Em relação à degradação de compostos orgânicos, vários estudos foram encontrados¹², sendo alguns descritos. Holt *et al.*¹⁶⁴ mostraram o uso da radiação de ultra-som na descoloração anódica do reagente N,N-dimetil-p-nitrosoanilina sobre o eletrodo de DDB. Este processo ocorre predominantemente via reação com radicais hidroxila. A introdução de carbono sp^2 à superfície do eletrodo resulta em um aumento na eficiência de descoloração do composto, sugerindo que os sítios de impureza sp^2 podem estar diretamente associados com a formação de radicais hidroxila. Porém, o transporte de massa é o parâmetro que controla a eficiência do processo de oxidação.

Trabelsi *et al.*¹⁶ realizaram a oxidação de um poluente modelo, o fenol, em um reator usando um eletrodo cilíndrico de ouro como eletrodo de trabalho (diâmetro de 1 mm), utilizando somente o ultra-som e este associado à eletrólise. A oxidação eletroquímica do fenol em meio de NaCl permitiu a degradação de 75% da concentração inicial em 10 minutos de tratamento usando ultra-som a 20 kHz. Porém, um intermediário tóxico, a p-quinona, foi formado. Por meio de ultra-som a uma frequência de 500 kHz (produção de maior quantidade de radicais $OH\cdot$ em meio aquoso em relação a fontes de baixas frequências, 20 kHz), uma degradação de 95% do fenol inicial foi obtida dentro do mesmo tempo de tratamento. Neste caso, os produtos finais da degradação foram o ácido acético e o ácido cloroacético. Visto que a eletrólise do fenol gera um acúmulo de gás e a presença de depósitos sólidos no eletrodo, a

utilização da radiação a baixas frequências foi mais efetiva para a remoção desse gás e para a limpeza da superfície eletródica, enquanto que a alta frequência foi mais eficiente na degradação do poluente.

Leite *et al.*¹⁶⁵ investigaram a eletroxidação do ácido 2,4-dihidroxibenzoico sobre um eletrodo de platina com o uso do ultra-som em duas frequências (20 e 500 kHz). A baixas frequências, as taxas de transferência das espécies eletroativas para a superfície de eletrodo e os mecanismos de adsorção/desorção foram acelerados, enquanto que, a altas frequências, os radicais hidroxila foram gerados, oxidando diretamente os poluentes orgânicos. Macounova *et al.*¹⁶⁶ avaliaram a degradação do herbicida diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] em um ânodo de carbono vítreo usando o ultra-som para evitar a passivação da superfície do eletrodo. Estes autores identificaram três produtos de degradação (dímeros), mas observaram que foram geradas espécies secundárias não identificadas que poderiam envolver processos de oxidação multieletrônica.

O uso do ultra-som aliado às técnicas eletroquímicas também foi avaliado na degradação de corantes. Neste sentido, Lorimer *et al.*¹⁶⁷ mostraram a descolorização do Amarelo de Sandolan pela eletrólise do corante em solução salina aquosa usando eletrodos de platina. O processo, baseando-se na eletrólise de uma solução de cloreto de metal alcalino (no caso, cloreto de sódio), produz hipoclorito, liberando o gás cloro no ânodo e íons hidróxido no cátodo, resultando na geração *in situ* de íons hipoclorito, um poderoso oxidante (Equações 2 a 4). Este processo é melhorado pelo uso do ultra-som aliado à eletrólise e um ótimo poder acústico foi observado ao se usar uma frequência de 20 kHz.



Por outro lado, a aplicação dos processos sonoeletroquímicos aliados a outros métodos de oxidação indireta de compostos orgânicos, como por exemplo, a reação de Fenton, tem surgido como excelente ferramenta para o tratamento de efluentes^{168,169}. Além disso, alguns trabalhos foram encontrados a respeito de como o ultra-som aliado à eletroquímica pode prover informações mecanísticas e/ou cinéticas de um processo eletródico^{170,171}.

2. OBJETIVOS

Diante da problemática exposta, o objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de metodologias sonoeletróquímicas para a determinação mais eficiente e reprodutível de pesticidas e seus subprodutos e sua aplicação na análise de alimentos. Adicionalmente, será realizada uma avaliação da degradação eletroquímica de compostos modelos na presença do ultra-som. Isto virá a confirmar os efeitos de aumento de transporte de massa e de limpeza da superfície eletródica proporcionados pelo ultra-som. Este objetivo geral pode ser detalhado nos seguintes itens:

- (a) Avaliação dos efeitos benéficos do ultra-som no desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação do MP, 4-NF e carbaril utilizando a SWV sobre o eletrodo de DDB. Esses resultados serão comparados com aqueles obtidos na ausência do ultra-som.
- (b) Comparação dos resultados sonoeletróquímicos com os dados obtidos por HPLC.
- (c) Aplicações das metodologias eletroanalíticas desenvolvidas na ausência e na presença do ultra-som (item a) para a determinação destes compostos em amostras de alimentos.
- (d) Estudo do efeito de minimização do bloqueio da superfície eletródica proporcionado pelo ultra-som na degradação sonoeletróquímica do PCF por meio de eletrólises potencioestáticas a diferentes valores de potenciais.
- (e) Investigação preliminar do uso do ultra-som na degradação eletroquímica do carbaril por meio de sonoeletrólise pulsada.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

A procedência, a pureza e o título dos reagentes utilizados são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Procedência, pureza e título dos reagentes utilizados.

Reagentes	Procedência	Pureza / Título (%)
Ferrocianeto de potássio	Mallinckrodt	100,5
Metilparation (MP)	Supelco	99,9
4-nitrofenol (4-NF)	Aldrich	99,0
Carbaril	Bayer	99,3
Pentaclorofenol (PCF)	Aldrich	98,0
Ácido clorídrico	J.T. Baker	36,5-38
Ácido bórico	Synth	99,5
Ácido fosfórico	Mallinckrodt	85,0
Ácido acético glacial	Vetec	99,8
Ácido sulfúrico	Mallinckrodt	97,6
Hidróxido de sódio	Mallinckrodt	98,3
Perclorato de sódio	Vetec	98-102
Cloreto de potássio	J.T. Baker	99,6
Sulfato de sódio	J.T. Baker	99,4
Acetonitrila	J.T. Baker	99,9
Etanol	J.T. Baker	99,7

Foram preparadas soluções estoques de 4-NF $1,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em água pura (Milli-Q), de MP $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em etanol e de PCF e carbaril em acetonitrila na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

De acordo com a literatura^{63-65,77}, o eletrólito suporte utilizado para estudos de MP, 4-NF e PCF foi a solução tampão BR $0,1$ mol L⁻¹, preparada a partir de duas soluções. A solução 1 foi composta de perclorato de sódio $0,1$ mol L⁻¹, ácido bórico $0,04$ mol L⁻¹, ácido fosfórico $0,04$ mol L⁻¹ e ácido acético $0,04$ mol L⁻¹ e a solução 2, composta de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹, para ajuste do pH nos valores desejados. As soluções foram preparadas em água pura. Para o carbaril⁶⁵, o eletrólito utilizado para os estudos foi o Na₂SO₄ $0,1$ mol L⁻¹.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO

As medidas eletroquímicas (voltamogramas cíclicos, de onda quadrada e eletrólises potenciostáticas) foram realizadas utilizando um potenciostato da Autolab, modelo PGSTAT 30. Todas as soluções de trabalho tiveram seus valores de pH ajustados com um pHmetro, modelo Qualxtron 8010. Este era diariamente calibrado com tampões comerciais de pH 4 e 7.

O ultra-som foi gerado por um equipamento modelo VCX 130 (Sonics & Materials, EUA), capaz de emitir radiação em uma frequência fixa de 20 kHz a uma potência máxima de 14 W (amplitude de vibração da ponteira quando imersa em solução (A) = 20 %). A observação do decaimento da concentração do PCF e do carbaril foi realizada pela obtenção de espectros de absorção óptica na região do ultravioleta (UV) com um espectrofotômetro HITACHI U-2010 usando cubetas de quartzo de comprimentos ópticos de 1 cm. Um sistema de HPLC modelo SCL-10AVP da Shimadzu acoplado a um detector espectrofotométrico UV-VIS SPD-10AVP e a coluna Strods LC-18 foi utilizado para as determinações cromatográficas dos analitos.

3.2.1. Eletrodos

Para os estudos eletroquímicos, foi empregado um sistema de eletrodos: Ag/AgCl como eletrodo de referência, placas de platina (1 cm² para eletroanálise e 2 cm² para eletrólises) como eletrodo auxiliar e o DDB com 8000 ppm de B como eletrodo de trabalho (Adamant Technologies SA, La Chaux-de-Fonds, Suíça). As áreas geométricas do eletrodo de DDB para as medidas voltamétricas e de eletrólises foram de 0,25 e 0,42 cm², respectivamente.

3.2.2. Células eletrolíticas

Para estudos eletroanalíticos, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro de compartimento simples (50 mL) com entradas para a ponteira do ultra-som, para o tubo de

borbulhamento de nitrogênio e para o sistema de eletrodos (Figura 3A). Os estudos de eletrólises potenciostáticas foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de dois compartimentos separada por uma membrana porosa (Figura 3B). No compartimento 1 (90 mL) foi inserida a ponteira do ultra-som, o eletrodo de DDB e o de referência, além do tubo para borbulhar nitrogênio. No outro compartimento (50 mL) foi colocado o eletrodo auxiliar. A ponteira do ultra-som foi colocada em frente ao eletrodo de DDB a uma d de 5 mm (Figura 3A) e 7 mm (Figura 3B). A necessidade do controle bipotenciostático¹⁷² da ponteira de titânio do ultra-som foi eliminada isolando o transdutor em relação à ponteira com um disco de Teflon[®].

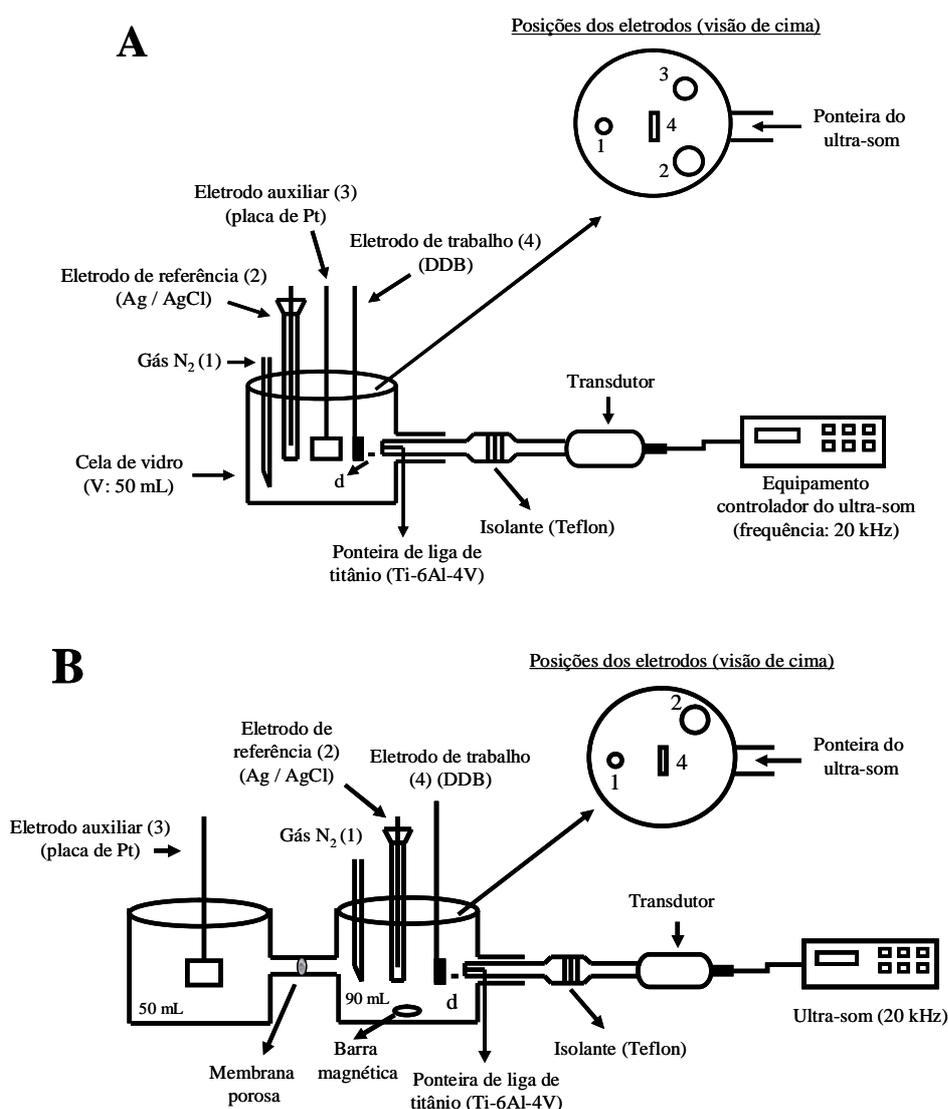


Figura 3: Células eletroquímicas para estudos voltamétricos (A) e eletrólises potenciostáticas (B).

3.3. AMOSTRAS DE ALIMENTOS

As amostras de frutas e legumes foram adquiridas no comércio local. Os sucos de laranja e limão foram obtidos a partir de 5 unidades pesando 150 e 80 g, cada uma, respectivamente. Os extratos de batata e de milho e o suco de abacaxi foram obtidos misturando-se 100 g de cada amostra a 100 mL de água Milli-Q e homogeneizados em um liquidificador. Após isso, as amostras foram filtradas e soluções aquosas foram obtidas. Após o preparo, todas as amostras foram armazenadas em um refrigerador (4°C) por um prazo máximo de 10 dias. Especificamente para o caso da amostra de abacaxi, 10 g da amostra bruta foram utilizados para o procedimento de extração líquido-líquido (ELL).

3.4. METODOLOGIA

Previamente à construção de curvas analíticas e de experimentos de eletrólises a potencial controlado, na ausência e na presença do ultra-som, o eletrodo de DDB recebeu um pré-tratamento de +3,0 V e -3,0 V durante 5 e 30 s, respectivamente, em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹, para garantir a reprodutibilidade das medidas eletroquímicas¹⁰⁰.

3.4.1. Procedimento voltamétrico

Inicialmente, com o intuito de avaliar o aumento do transporte de massa proporcionado pelo ultra-som utilizando a configuração geométrica da célula sonoeletróquímica (Figura 3A), voltamogramas cíclicos típicos do processo eletroquímico do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em KCl 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ foram obtidos na ausência e na presença do ultra-som ($d = 10$ mm e $A = 30$ %).

O ultra-som foi aplicado à determinação eletroquímica do MP, 4-NF e do carbaril em condições previamente otimizadas⁶³⁻⁶⁵ de meio reacional e de parâmetros da SWV, tais como a frequência (f), amplitude (a) e incremento de varredura (ΔE_s). Para o MP: solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ (pH = 7,0) com $f = 150$ s⁻¹, $a = 40$ mV, $\Delta E_s = 2$ mV; 4-NF: solução tampão

BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ (oxidação) e 60 mV (redução), $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$; Carbaril: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Nestas condições, os processos de redução do MP, de oxidação e redução do 4-NF e de oxidação do carbaril são irreversíveis (ausência de corrente reversa).

Os experimentos sonovoltamétricos também necessitaram de uma otimização de parâmetros, tais como a distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo (d), a amplitude de vibração da ponteira quando imersa em solução (A) e o tempo de aplicação da radiação antes das medidas eletroquímicas (t). Os voltamogramas obtidos sob diversas condições do ultra-som ($d = 5$ a 25 mm ; $A = 20$ a 50% e $t = 0$ s e 5 a 30 s) foram comparados entre si e com o voltamograma obtido na ausência da radiação. O efeito de limpeza da superfície eletródica providenciado pelo ultra-som foi demonstrado pela comparação entre varreduras voltamétricas sucessivas na ausência e na presença da radiação.

As curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som foram obtidas pela adição de quantidades conhecidas dos analitos padrão às soluções contendo somente o eletrólito suporte e às soluções contendo o eletrólito e uma quantidade fixa de cada amostra de alimento.

Para a determinação do LD e do LQ¹⁷³, utilizou-se o desvio-padrão da média aritmética de oito voltamogramas dos brancos obtida das correntes medidas (S_B) no mesmo potencial dos picos voltamétricos do MP, do 4-NF e do carbaril e as equações 5 e 6, onde b corresponde o coeficiente angular das curvas analíticas.

$$LD = 3 S_B / b \quad (5)$$

$$LQ = 10 S_B / b \quad (6)$$

Os experimentos de recuperação foram realizados adicionando também alíquotas fixas de cada analito às soluções contendo somente o eletrólito suporte e às soluções contendo o eletrólito e uma quantidade fixa de cada amostra de alimento, seguida por adições de

quantidades conhecidas dos analitos padrão e com isso, obtendo as curvas analíticas resultantes. As porcentagens de recuperação (R%) para os processos na ausência e na presença do ultra-som foram calculadas pela equação 7.

$$R\% = [\text{analito}]_{\text{encontrado}} / [\text{analito}]_{\text{adicionado}} \times 100 \quad (7)$$

Para avaliar se todas as amostras de sucos e extratos estudadas estavam inicialmente contaminadas com resíduos dos pesticidas de interesse, estas foram analisadas diretamente pela adição de diferentes alíquotas das amostras na célula eletroquímica. Para as análises do MP, 4-NF e carbaril, 5, 15 e 10 % do volume total da célula eletroquímica foi completada com extratos de batata e milho, sucos de laranja e limão e de abacaxi, respectivamente. Esta diferença é devido à complexidade das amostras, visto que os extratos são mais densos que os sucos. Além disso, grandes volumes desses extratos poderiam originar um processo de decantação (insolubilidade) das amostras na célula voltamétrica.

Um procedimento de ELL, usado para extração de carbaril em amostras de tomates¹⁷⁴, também foi empregado para a análise deste pesticida na amostra de abacaxi previamente às medidas eletroquímicas. Este consistiu do uso de 10 g da amostra bruta de abacaxi e de 10 mL de acetonitrila. A amostra foi fortificada com uma quantidade de carbaril resultando numa concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do composto. A mistura (amostra fortificada + acetonitrila) foi agitada e deixada em repouso por 2 e 30 minutos, respectivamente. Em seqüência, alíquotas da fase orgânica foram adicionadas na célula voltamétrica juntamente com o eletrólito para se obter concentrações do analito de $9,0$ e $30,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, essas concentrações foram determinadas por adições sucessivas de diversas alíquotas do composto, obtendo-se desta forma, o valor da recuperação. As porcentagens de recuperação para os estudos na ausência e na presença do ultra-som foram obtidas pela Equação 7.

3.4.2. Procedimento cromatográfico

A técnica de HPLC com detecção por ultravioleta^{175,176} foi utilizada para a determinação do MP, 4-NF e carbaril, visando à comparação entre os LD obtidos por essa técnica e pela SWV na ausência e na presença do ultra-som.

As medidas cromatográficas foram realizadas nas mesmas condições utilizadas para o estudo eletroanalítico (MP: solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ a pH 7,0; 4-NF: solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ a pH 6,0 e Carbaril: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a pH 6,0). Para o cálculo do LD por HPLC foi utilizado o desvio padrão do menor valor que intercepta o eixo y (S_B), o coeficiente angular das curvas analíticas (b) e a relação LD: $3,3 S_B/b$ ¹⁷⁷.

Todas as eluições cromatográficas foram realizadas em modo isocrático. As condições otimizadas para os compostos foram as seguintes: para o MP: acetonitrila / água (75:25, v/v) a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹, $\lambda = 273$ nm e temperatura do forno de 30 °C. Para o 4-NF: acetonitrila / água (60:40, v/v) a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹, $\lambda = 310$ nm a uma temperatura do forno de 30 °C. Para o carbaril: acetonitrila / água (70:30, v/v) a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹, $\lambda = 220$ nm, não sendo utilizado o forno.

3.4.3. Estudos de eletrólises potencioestáticas

As eletrólises foram realizadas a uma concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o PCF e para o carbaril em meio aquoso: solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 5,5 e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH = 6,0, respectivamente. Em todos os estudos de degradação sobre o DDB, as condições utilizadas foram uma d de 7 mm e uma A de 20 %. A mínima distância (7 mm) entre o eletrodo de trabalho e a ponteira do ultra-som é imposta pela configuração geométrica da célula sonoeletrouímica proposta, sendo portanto utilizada para todos os estudos de eletrólises potencioestáticas. A amplitude de 20 % foi usada, pois um maior valor deste parâmetro aquece significativamente a solução e causa certa turbulência no seio da solução.

As porcentagens de degradação calculadas em função do decaimento da concentração dos pesticidas foram determinadas por interpolação na curva analítica (espectroscopia UV-Vis¹⁷⁸) dos valores de absorbância obtidos para as soluções antes e após os processos de degradação.

3.4.3.1. *Pentaclorofenol*

As eletrólises a 0,9 V na ausência e na presença do ultra-som foram comparadas entre si para se observar a possível minimização da inativação do eletrodo proporcionada pela radiação. Os filmes formados na superfície do eletrodo foram removidos com acetonitrila e caracterizados por espectroscopia UV-Vis.

Para as eletrólises a 2,0 V, reativações periódicas da superfície do eletrodo de DDB na ausência (a cada 20 minutos) e na presença (a cada 40 minutos) do ultra-som foram realizadas usando -3,0 V por 30 s em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Para avaliação da degradação do PCF a 3,0 V, estudos usando somente o ultra-som, eletrólises “silenciosas”, sonoeletrólise pulsada e sonoeletrólises em tempos de 270 minutos foram realizados e comparados em função da porcentagem de degradação. O decaimento da concentração do PCF foi observado da seguinte forma: a cada 30 minutos era obtido um espectro óptico UV para a solução contendo o analito submetido à degradação, com exceção para o caso da sonoeletrólise pulsada, cujos espectros foram obtidos somente antes e depois da degradação.

Para o caso da eletrólise na ausência da radiação, as reativações do eletrodo de diamante foram necessárias após os tempos de 60, 150 e 210 minutos de processo, por meio de aplicação de +3,0 V e -3,0 V durante 5 e 30 s, respectivamente, em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para o caso da sonoeletrólise, não foram necessárias reativações eletródicas durante o processo, mas somente a limpeza da superfície com 2 mL de acetonitrila a cada 30 minutos. A sonoeletrólise pulsada envolveu uma combinação de eletrólise na presença (30

min) e na ausência (5 min) do ultra-som e foi realizada propositadamente sem reativações e/ou limpeza da superfície do eletrodo de diamante.

3.4.3.2. Carbaril

Para uma avaliação preliminar da degradação do carbaril a 3,0 V *vs.* Ag/AgCl, o procedimento de sonoelectrólise pulsada descrito na **seção 3.4.3.1** em um tempo de 240 minutos foi realizado. O decaimento da concentração do composto foi observado pelos resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis somente antes e depois da degradação efetuada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na 1ª parte deste capítulo, são apresentados a aplicabilidade da configuração geométrica da célula sonoeletróquímica por meio da obtenção de voltamogramas cíclicos do processo eletroquímico do $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ e os resultados do desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para a determinação de MP, 4-NF e carbaril usando a SWV na ausência e na presença da radiação de ultra-som sobre o eletrodo de DDB. Além disso, é mostrada a comparação entre os LDs obtidos por essas metodologias e por HPLC-UV. Os adequados valores de LDs obtidos pelas metodologias eletroanalíticas em relação aos LMRs tolerados para esses compostos segundo a ANVISA e o USDA permitiram a aplicação desses métodos para análise dos compostos em amostras de alimentos, tais como batata, milho, laranja, limão e abacaxi.

Na 2ª parte do trabalho, são mostrados os resultados a respeito da degradação do PCF por meio de eletrólises a 0,9; 2,0 e 3,0 V *vs.* Ag/AgCl na ausência e na presença da radiação de ultra-som sobre o eletrodo de DDB. Especificamente, para estudos a 3,0 V, quatro diferentes métodos foram aplicados, sendo eles, o uso somente do ultra-som, eletrólises “silenciosas”, sonoeletrólise pulsada e sonoeletrólises. Também é apresentada uma avaliação preliminar da degradação do carbaril por meio de sonoeletrólise pulsada a 3,0 V *vs.* Ag/AgCl. O decaimento da concentração dos compostos foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis.

Em ambas as partes, os efeitos benéficos da aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos são mostrados e avaliados, tais como o aumento considerável do transporte do material eletroativo e a limpeza da superfície de eletrodos, no caso, o eletrodo de DDB.

1ª PARTE

4.1. ESTUDOS PRELIMINARES DO PROCESSO ELETROQUÍMICO DO $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$

Voltamogramas cíclicos do processo eletroquímico do $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ foram obtidos sobre o eletrodo de DDB em meio de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (I) e na presença do ultra-som (II) e estão apresentados na Figura 4.

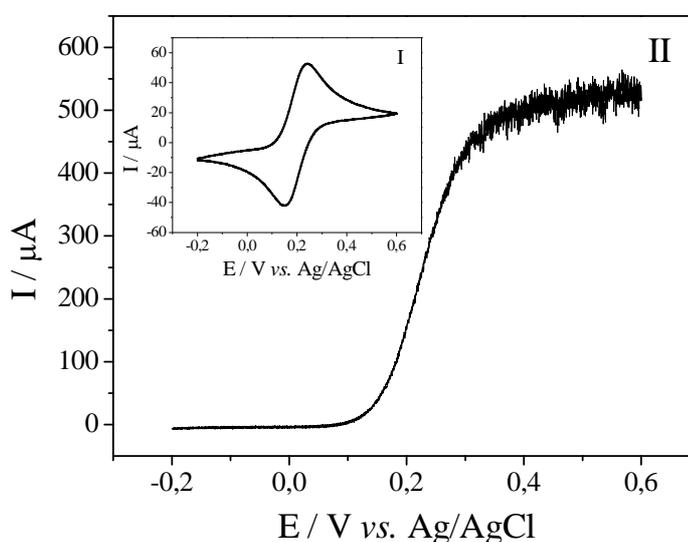


Figura 4: Voltamogramas cíclicos para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} na ausência (I) e na presença do ultra-som, varreduras direta e reversa (II). Ultra-som: $d = 10 \text{ mm}$ e $A = 30 \%$.

O voltamograma da Figura 4(I) apresenta uma resposta característica de um sistema reversível (par redox). A Figura 4(II) mostra uma medida nas mesmas condições, na presença do ultra-som ($A = 30 \%$) direcionado à superfície do eletrodo de DDB com uma distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de 10 mm . A intensidade da corrente do sonovoltamograma, no qual difusão e convecção participam do transporte de massa, é significativamente maior se comparada à corrente obtida no voltamograma sem o uso do ultra-som, na qual somente a difusão participa do transporte do material.

Além disso, o perfil da resposta na ausência do ultra-som é modificado de um típico voltamograma cíclico para um voltamograma com a forma sigmoidal correspondente ao

estado estacionário, sendo que a magnitude dessa corrente é controlada pelo transporte convectivo das espécies eletroativas até a superfície eletródica. Também é importante observar que o sonovoltamograma a partir de 0,3 V é obtido originalmente com “ruídos”, que representam processos de cavitação que ocorrem na interface eletrodo-solução e microfluxos turbulentos proporcionados pelo ultra-som¹⁰⁶.

A magnitude da corrente limite dos sonovoltamogramas para o ferrocianeto de potássio aumenta à medida que a d diminui e também quando há um aumento na intensidade do ultra-som aplicado. Isto é devido ao drástico aumento do transporte do material eletroativo providenciado pelo ultra-som, sendo descrito pela diminuição de δ , obedecendo à equação que rege a quantificação de processos sonoeletroquímicos (Equação 1).

Desta maneira, a aplicabilidade da configuração geométrica proposta foi comprovada e utilizada para estudos de determinação de pesticidas e subprodutos.

4.2. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO METILPARATION

4.2.1. Desenvolvimento de metodologia sonovoltamétrica para a determinação do metilparation em água pura

Nesta seção, será apresentada a determinação sonovoltamétrica do MP em água pura e em extratos de batata e de milho. Esses resultados serão comparados com aqueles obtidos na ausência do ultra-som.

4.2.1.1. Otimização das condições de aplicação do ultra-som nas medidas voltamétricas

Em um estudo anterior, Pedrosa *et al.*⁶³ mostraram que a determinação voltamétrica (utilizando a SWV) do MP sobre o eletrodo de DDB ocorre por meio de um processo de redução do grupo ϕNO_2 a um grupo hidroxilamina ϕNHOH envolvendo 4 elétrons (Equação 8)¹⁷⁹ e de caráter totalmente irreversível (ausência de corrente reversa).



Esta determinação voltamétrica foi prejudicada pela forte adsorção de espécies eletroativas contribuindo para a freqüente inativação do eletrodo. No presente estudo, o ultra-som foi combinado com a SWV usando os parâmetros previamente otimizados⁶³ para minimizar a inativação da superfície do eletrodo de DDB e melhorar a sensibilidade das respostas voltamétricas. Para isso, foi desenvolvida uma metodologia sonoeletoanalítica¹⁸⁰ que consistiu na otimização dos parâmetros já mencionados na parte experimental (**seção 3.4.1**).

Um conjunto de sonovoltamogramas de onda quadrada (Sono-SWV) relacionados a várias d (25–5 mm), A (20–40 %) e diferentes t (0, 5 a 30 s) foram obtidos. Os voltamogramas traçados em diferentes condições do ultra-som foram comparados entre si e com as respostas obtidas na ausência do ultra-som. Na Figura 5, estão apresentados os voltamogramas na ausência e na presença do ultra-som a várias distâncias entre o eletrodo de DDB e a ponteira. Observou-se que a intensidade de corrente dos sonovoltamogramas aumenta à medida que a d diminui, devido ao aumento do transporte do material eletroativo providenciado pelo ultra-som até a superfície eletródica e a diminuição da δ . A distância utilizada nos estudos posteriores foi de 5 mm, devido à maior resposta sonovoltamétrica observada. O estudo sonovoltamétrico não foi realizado em menores valores de d , devido a possibilidade de erosão na superfície do eletrodo de DDB e também devido ao processo de *shielding*⁷⁸. Se a ponteira do ultra-som estiver bem próxima ao eletrodo de DDB (d menores que 5 mm), isto poderia causar um bloqueio de parte da corrente que passa entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, resultando numa densidade de corrente não uniforme na superfície eletródica (*shielding*)⁷⁸ e, com isso, interferindo diretamente na medida eletroquímica.

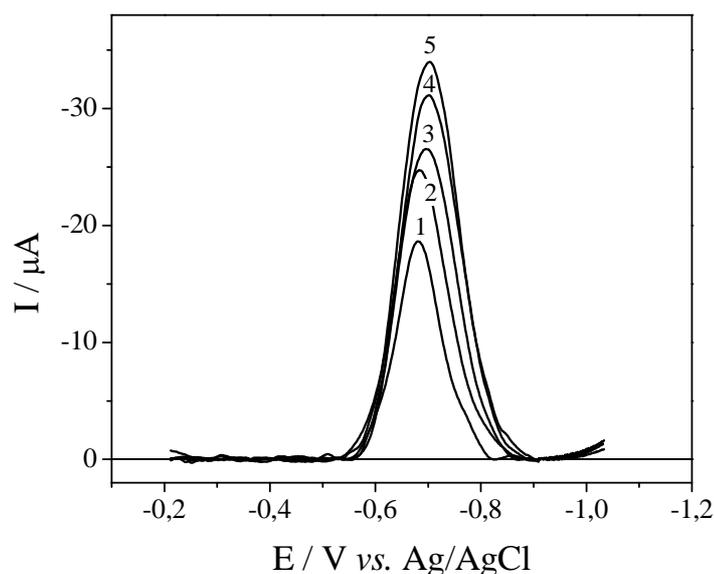


Figura 5: Sono-SWV mostrando o efeito da variação da distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de DDB para a redução do MP a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1) e na presença do ultra-som (2-5) sendo a d de 25 (2); 15 (3); 10 (4) e 5 mm (5). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$; $t = 0 \text{ s}$.

Além disso, o processo de redução na presença do ultra-som ocorreu a potenciais mais negativos ($-0,70 \text{ V}$) em relação ao voltamograma na ausência da radiação ($-0,68 \text{ V}$). Esse deslocamento no valor de potencial é devido aos efeitos de cavitação. Sabe-se que as bolhas geradas por esse processo crescem próximas à superfície eletródica, tornando-se um obstáculo para o crescimento da camada de difusão e, conseqüentemente, dificultando a ocorrência do processo eletroquímico^{181,182}.

Em estudos da variação da A e do t a um valor de d constante (5 mm), observou-se que não houve aumento no valor de corrente dos sonovoltamogramas obtidos quando comparados ao voltamograma adquirido inicialmente em condições de $A = 20 \%$ e de $t = 0 \text{ s}$. Um aspecto interessante na variação do t é que a inalteração do valor da intensidade de corrente e do perfil dos voltamogramas mostram que não ocorreu a degradação sonoquímica do MP. Portanto, as condições otimizadas para a aplicação do ultra-som na determinação voltamétrica do MP foram uma d de 5 mm, A de 20 % com aplicação da radiação somente durante as varreduras.

É importante ressaltar que os sonovoltamogramas são obtidos com características de “ruídos” sobrepostos em toda sua extensão, dificultando a obtenção dos valores das correntes de pico. Diante disso, conforme realizado por Del Campo *et al.*¹⁸³, os sonovoltamogramas são ajustados utilizando o programa computacional Origin 6.0[®] (*analysis*, ferramenta *smoothing*, *adjacent averaging*, *escolher número de pontos: 35*), gerando típicos voltamogramas em forma gaussiana, facilitando a obtenção dos valores de correntes de pico. Um exemplo desse procedimento é ilustrado na Figura 6. Esse procedimento foi aplicado para cada sonovoltamograma obtido nos estudos de determinação dos compostos de interesse, sempre observando a não deformação dos sinais analíticos.

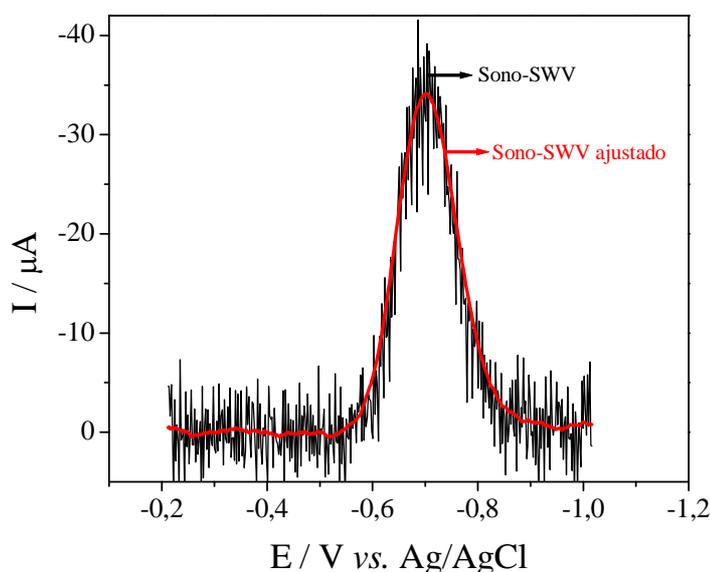


Figura 6: Sonovoltamogramas original e ajustado via ferramenta *smoothing* (Origin 6.0[®]) para a redução do MP a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$.

Nas condições otimizadas da aplicação da radiação de ultra-som na determinação sonovoltamétrica do MP, um significativo aumento no transporte das espécies eletroativas até a superfície eletródica foi observado, visto que a resposta voltamétrica do sistema apresentou uma intensidade de corrente 2 vezes maior que a resposta em condições silenciosas, como mostra a Figura 7.

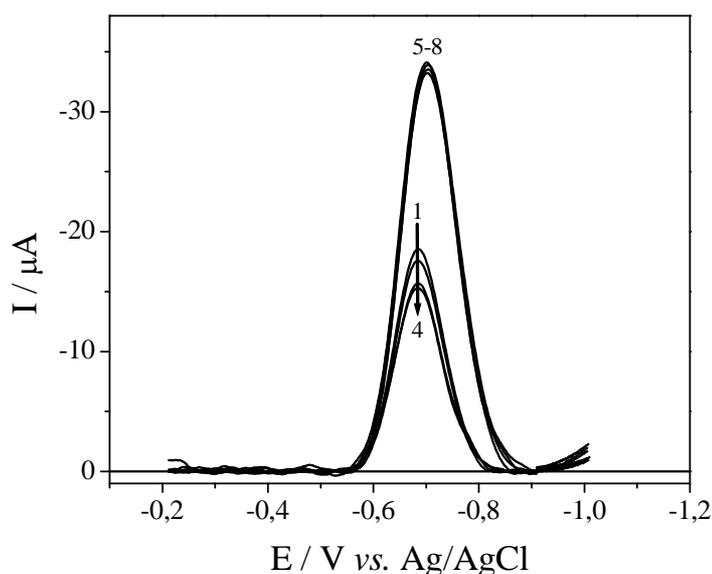


Figura 7: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para a redução do MP a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1-4) e na presença do ultra-som (5-8). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

Além disso, a Figura 7 mostra o efeito da limpeza da superfície eletródica por meio das curvas 1-4 e 5-8 obtidas sucessivamente na ausência e na presença do ultra-som, respectivamente, sem a limpeza intermediária da superfície. Esse efeito ocorre por meio de colapsos cavitacionais de microbolhas produzidas pelo ultra-som. Notou-se que as medidas voltamétricas sucessivas na ausência da radiação (curvas 1-4) apresentaram uma contínua diminuição na resposta devido à adsorção e/ou insolubilização de produtos da redução do MP. Consequentemente, uma diminuição na sensibilidade do método de detecção é observada. Por outro lado, os sucessivos sonovoltamogramas (curvas 5-8) mostraram pequenas mudanças na corrente (desvio padrão relativo (rsd) = 1,16 %). Esses experimentos demonstram a capacidade do ultra-som em limpar a superfície do eletrodo de diamante.

4.2.1.2. Determinação das curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som

Após a otimização das condições experimentais de aplicação do ultra-som, voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações do analito foram obtidos em

solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (Figura 8A) e na presença do ultra-som (Figura 8B). A Figura 9 corresponde às curvas analíticas para o intervalo de concentrações estudado.

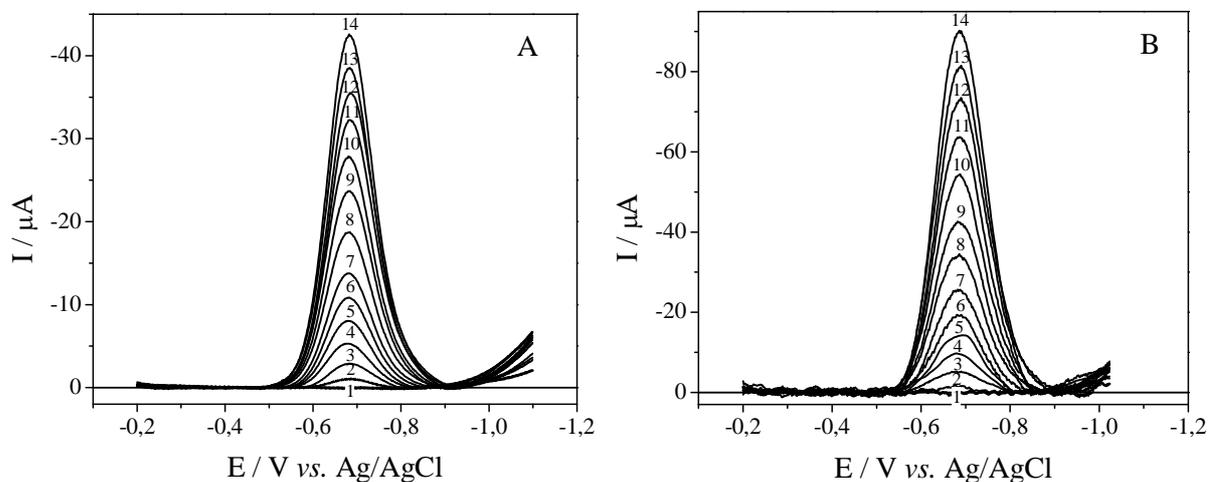


Figura 8: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações do MP na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), 1,00 (2) a $48,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (14). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) com $f = 150 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

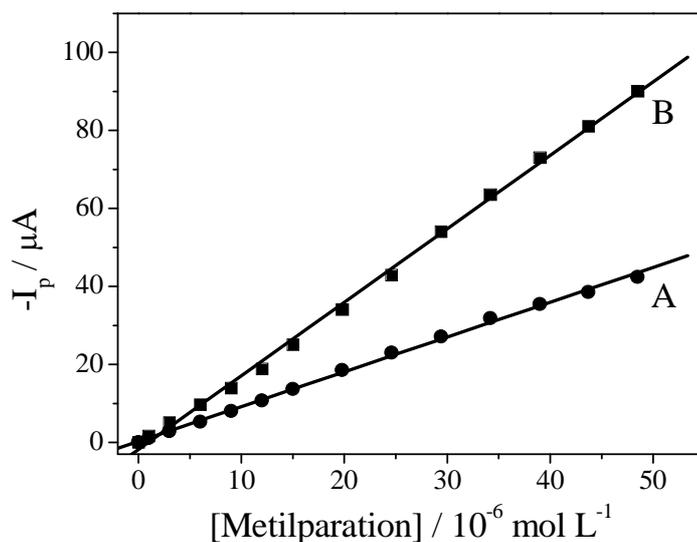


Figura 9: Curvas analíticas para o MP na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som, correspondentes aos resultados da Figura 8.

Como mostrado na Tabela 3, os maiores valores de sensibilidade (b) observados para as curvas na presença do ultra-som, 2,1 vezes maior em relação a valores obtidos em condições silenciosas, resultaram em menores valores de LDs. A precisão dos valores da sensibilidade analítica calculada pelo rsd para o método sonovoltamétrico (0,36 %) foi 3,9

vezes melhor ao valor obtido pela voltametria na ausência do ultra-som (1,41 %). Experimentos de recuperação do MP em dois níveis de concentração (9,0 e 30,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹) foram realizados e os resultados satisfatórios obtidos estão incluídos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a redução do MP na ausência e na presença do ultra-som.

Parâmetros	Água Pura	
	SWV	Sono-SWV
b (A L mol⁻¹)	0,8919	1,885
rsd^A (%)	1,41	0,36
r	0,9992	0,9991
S_B (µA)	12,2 × 10 ⁻³	11,6 × 10 ⁻³
LD (µg L⁻¹)	10,8	4,86
LQ (µg L⁻¹)	35,6	16,0
Rec 1^B (%)	97 ± 1	99 ± 1
Rec 2^B (%)	98 ± 1	97 ± 2

^A n = 3, para cada caso.

^B n = 3, para cada concentração: 9,0 (Rec 1) e 30,0 (Rec 2) × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

A determinação do LD e do LQ foi realizada de acordo com o procedimento descrito na parte experimental (**seção 3.4.1**). O valor do LD determinado na presença do ultra-som foi de 1,85 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (4,86 µg L⁻¹), um valor menor que o obtido na ausência da radiação, 4,10 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (10,8 µg L⁻¹). Foi observado que os valores de LD e de LQ estão dentro dos LMRs permitidos para este pesticida em amostras de batata e milho (50 e 500 µg kg⁻¹, respectivamente^{22,23}). Com isso, a metodologia desenvolvida foi aplicada a essas amostras (**seção 4.2.3**).

4.2.2. Determinação cromatográfica do metilparation em água pura

Uma das técnicas cromatográficas mais utilizadas para a determinação de pesticidas é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Diante disso, curvas analíticas e o LD para

a determinação do MP foram obtidos para comparação deste valor com aqueles obtidos pelas metodologias eletroanalíticas na ausência e na presença do ultra-som.

Nas condições experimentais empregadas, o MP apresentou um tempo de retenção de 5,25 minutos. Um cromatograma típico do composto e a curva analítica obtida são mostrados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

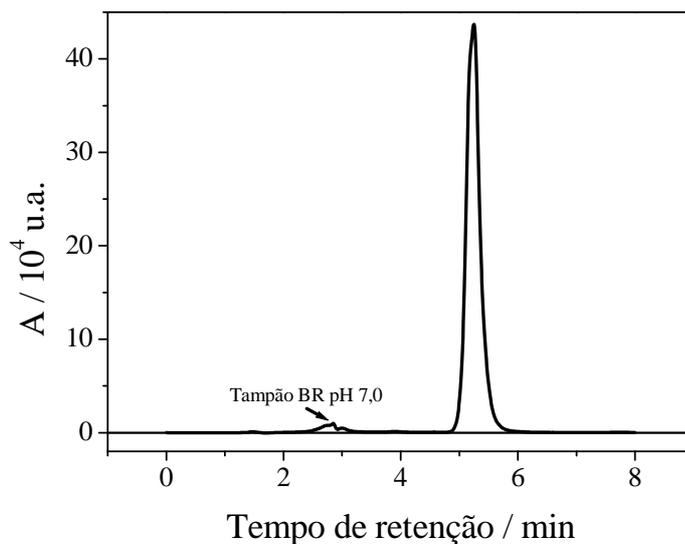


Figura 10: Cromatograma do metilparation a $5,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: fase móvel: acetonitrila / água (75:25, v/v) a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, λ : 273 nm e temperatura do forno de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

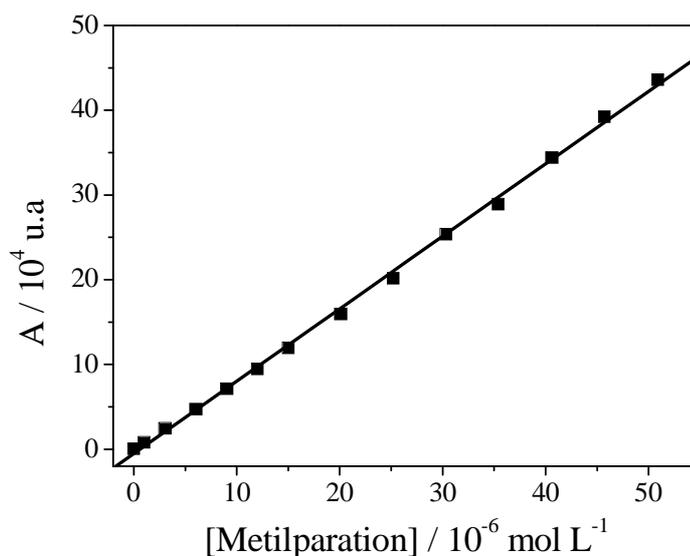


Figura 11: Curva analítica para a determinação cromatográfica do MP.

A equação de reta obtida pela curva foi: $A = 8,55 \times 10^9$ u.a. $L \text{ mol}^{-1}$ [metilparation] – 5169,9 u.a ($r = 0,9994$), o desvio padrão S_B foi de 15,20 u.a. para 3 curvas analíticas e o LD obtido (conforme procedimento descrito na seção 3.4.2 da parte experimental) foi de $5,87 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,54 \mu\text{g L}^{-1}$). Esse valor é menor que aqueles encontrados por SWV na ausência ($10,8 \mu\text{g L}^{-1}$) e na presença ($4,86 \mu\text{g L}^{-1}$) do ultra-som sobre o eletrodo de DDB. No entanto, os valores obtidos pela eletroanálise são adequados para a aplicação das metodologias em alimentos. Além disso, devido à capacidade do ultra-som em limpar a superfície eletródica de interferentes presentes nas amostras, as medidas podem ser realizadas diretamente, ou seja, sem pré-tratamentos ou “clean-up” das amostras.

A determinação cromatográfica do MP somente foi realizada em água pura, visto que, para a aplicação na análise de extratos de alimentos, haveria a necessidade de otimização de tais pré-tratamentos ou “clean-up” das amostras.

4.2.3. Determinação sonovoltamétrica do metilparation em extratos de batata e de milho¹⁸⁰

Inicialmente, voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte e várias alíquotas das amostras de batata e milho. Nenhum pico de redução foi observado para essas duas amostras, demonstrando a ausência de resíduos detectáveis do MP nessas matrizes. Com o intuito de avaliar o efeito de possíveis interferentes dessas amostras na detecção deste pesticida, voltamogramas em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa (5 % do volume total da célula eletroquímica) das amostras de batata (Figuras 12A e 12B) e de milho (Figuras 12C e 12D) foram obtidos na ausência e na presença do ultra-som, respectivamente.

Um efeito interessante observado nestas curvas voltamétricas é que a redução do MP em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa das amostras de alimentos

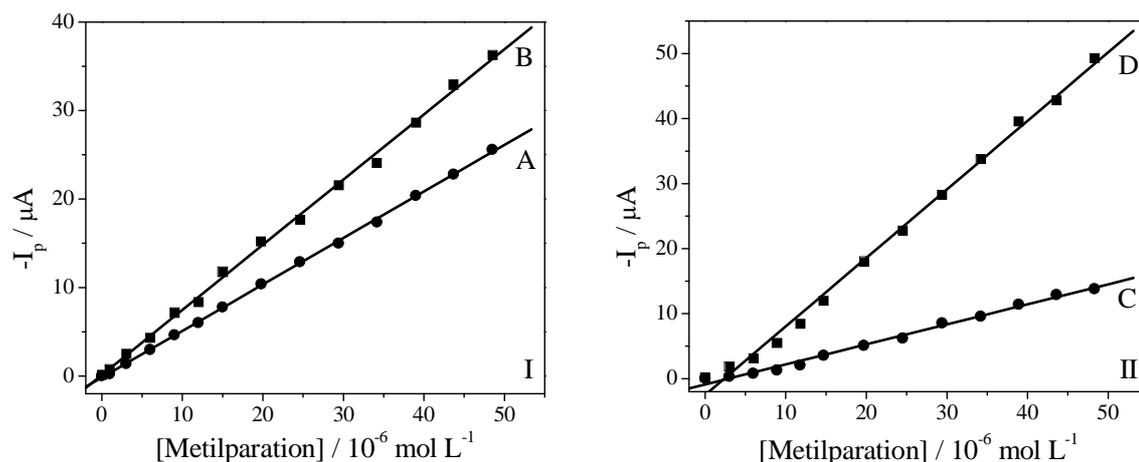


Figura 13: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 12, para o MP na presença do extrato de batata (I) e do extrato de milho (II), na ausência (A e C) e na presença (B e D) do ultra-som.

De acordo com os valores apresentados a seguir na Tabela 4, um aumento da sensibilidade e uma melhora na precisão (valores de b e rsd , respectivamente) dos métodos sonovoltamétricos foram observados para os dois casos em relação às condições silenciosas, sendo mais significativa na análise do MP na amostra de milho (3,4 e 5,0 vezes) em comparação à análise na amostra de batata (1,4 e 2,4 vezes).

Tabela 4: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a redução do MP na ausência e na presença do ultra-som em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa de cada amostra.

Parâmetros	Extrato de batata ^A		Extrato de milho ^A	
	SWV	Sono-SWV	SWV	Sono-SWV
b (A L mol ⁻¹)	0,5255	0,7363	0,3079	1,053
rsd^B (%)	2,22	0,92	3,02	0,60
r	0,9998	0,9990	0,9960	0,9975
S_B (μA)	$13,8 \times 10^{-3}$	$13,1 \times 10^{-3}$	$14,3 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$
LD (μg L ⁻¹)	20,7	14,0	36,6	10,1
LQ (μg L ⁻¹)	68,4	46,3	121	33,4
Rec 1 ^C (%)	93 ± 3	94 ± 2	83 ± 2	88 ± 2
Rec 2 ^C (%)	94 ± 2	96 ± 3	86 ± 3	94 ± 2

^A LMRs = 50 e 500 μg kg⁻¹ para culturas de batata e milho, respectivamente^{22,23}.

^B n = 3, para cada caso.

^C n = 3, para cada concentração: 9,0 (Rec 1) e 30,0 (Rec 2) × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Possivelmente, para o primeiro caso, o ultra-som promove um transporte mais facilitado do MP e uma limpeza da superfície eletródica mais eficiente neste meio complexo com larga quantidade de interferentes. Essa melhora da sensibilidade resultou em uma diminuição dos valores de LD e de LQ, como apresentado pela Tabela 4. Esses valores para a determinação de MP nas amostras estão dentro dos LMRs permitidos para este composto nessas culturas^{22,23}.

Posteriormente, experimentos de recuperação do MP nas amostras de batata e de milho foram realizados em concentrações de 9,0 e $30,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e as porcentagens obtidas estão incluídas na Tabela 4. Os resultados claramente demonstram que usando somente o eletrodo de DDB e também em associação com o ultra-som, é possível se obter boas porcentagens de recuperação em amostras de alimentos, com a vantagem para as medidas sonovoltamétricas, que dispensaram a limpeza intermediária da superfície do DDB.

4.3. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO 4-NITROFENOL

4.3.1. Desenvolvimento de metodologia sonovoltamétrica para a determinação do 4-NF em água pura

Na presente seção, será apresentada a determinação sonovoltamétrica tanto por oxidação quanto por redução do 4-NF em água pura e em sucos de laranja e limão. Esses resultados serão comparados com aqueles obtidos na ausência do ultra-som.

4.3.1.1. Otimização das condições de aplicação do ultra-som nas medidas voltamétricas

Pedrosa *et al.*⁶⁴ desenvolveram metodologias eletroanalíticas para a determinação do 4-NF sobre o eletrodo de DDB utilizando a SWV. Estas determinações foram realizadas via oxidação do composto a sua correspondente o-benzoquinona em uma reação envolvendo 4 elétrons²⁴ e também via redução em um processo similar ao do MP, ou seja, redução do grupo

ϕNO_2 a um grupo hidroxilamina ϕNHOH envolvendo também 4 elétrons⁵⁰.

Nas condições otimizadas, tanto do meio reacional quanto dos parâmetros da SWV para ambos os processos, este composto apresentou um único pico de característica irreversível (ausência de corrente reversa) para a oxidação e para a redução, obtendo-se LDs de 8,4 e 12,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Observou-se uma considerável adsorção de produtos da oxidação/redução do 4-NF, contribuindo para inativação da superfície do DDB. Com o intuito de minimizar os problemas de inativação do eletrodo, decidiu-se aliar o ultra-som às medidas voltamétricas realizadas para este sistema.

O desenvolvimento da metodologia sonoeletroanalítica tanto por oxidação quanto por redução do 4-NF sobre o eletrodo de DDB¹⁸⁴ foi realizado similarmente ao caso do MP. Usando as condições ótimas da SWV e do meio reacional avaliadas por Pedrosa *et al.*⁶⁴, Sono-SWV para diversos valores de d (5-25 mm), A (20-40 %) e t (0 s e 5 a 30 s) foram obtidos, comparados entre si e com o voltamograma “silencioso”. Na Figura 14, estão apresentados os voltamogramas de onda quadrada para a oxidação e para a redução do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som a várias distâncias entre o eletrodo de DDB e a ponteira do ultra-som.

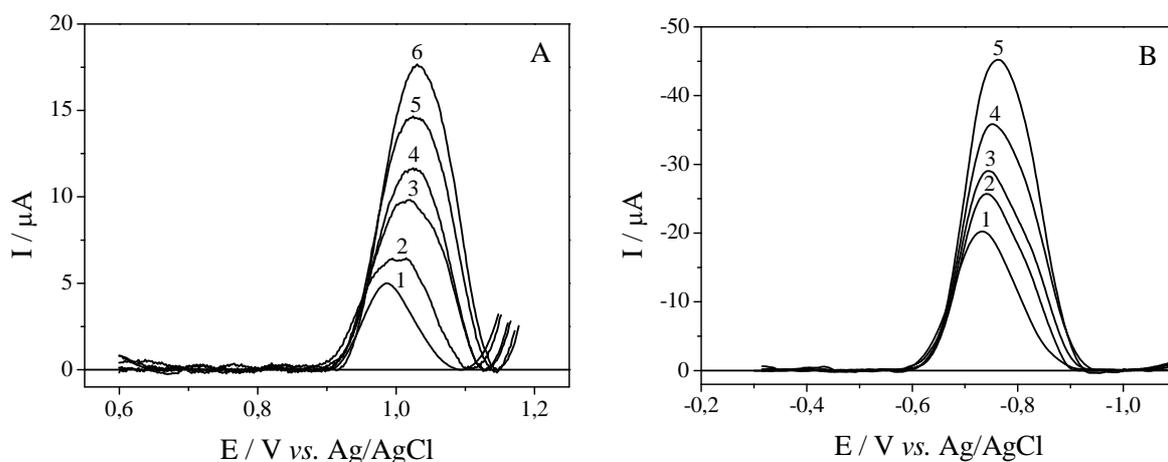


Figura 14: Sono-SWV mostrando o efeito da variação da distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de DDB para a oxidação (A) e redução (B) do 4-NF a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1) e na presença do ultra-som (2-6, para a oxidação) sendo a d de 25 (2); 20 (3); 15 (4), 10 (5) e 5 mm (6) / (2-5, para a redução) sendo a d de 20 (2); 15 (3); 10 (4) e 5 mm (5). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,0$) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ (oxidação) e 60 mV (redução), $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$, $t = 0 \text{ s}$.

Como no caso do MP, notou-se que a corrente dos sono-SWV aumenta à medida que d diminui, devido ao aumento do transporte do material eletroativo até a superfície eletródica e a diminuição de δ , proporcionados pelo ultra-som. A distância utilizada nos estudos posteriores, para ambos os casos, foi de 5 mm, devido à maior intensidade da resposta sonovoltamétrica. Como no estudo do MP, não foram obtidos sono-SWV em valores menores de d , devido à possível degradação da superfície do eletrodo de diamante e também ao processo de *shielding*⁷⁸ (seção 4.2.1.1).

Observou-se também que a oxidação e a redução do 4-NF na presença do ultra-som ocorreram a potenciais mais positivos e mais negativos, respectivamente, se comparado a medida na ausência do ultra-som. Esses deslocamentos de potenciais foram mais significativos à medida que a distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo diminuía. Isto pode ser devido ao choque mais violento das bolhas com a superfície eletródica em menores valores de d , dificultando a criação da camada de difusão e a ocorrência dos processos eletroquímicos^{181,182}.

Além disso, esses deslocamentos de potenciais podem também ser justificados pelo aumento da queda ôhmica. Esse fenômeno consiste numa força motriz, na forma de potencial, necessária para vencer a resistência da solução. Essa força segue a lei de Ohm e é igual ao produto da corrente em ampéres pela resistência da célula em ohms¹⁷⁸. Diante dos altos valores de corrente obtidos em menores valores de d (resultados da Figura 14), há um aumento da queda ôhmica e conseqüentemente, o processo eletroquímico ocorre em maiores valores de potenciais.

Em experimentos da variação da A e do t a um valor de d constante (5 mm), tanto para oxidação quanto para a redução do 4-NF, não foi observado um aumento no valor de corrente dos sonovoltamogramas obtidos quando comparado ao voltamograma obtido em condições de $A = 20 \%$ e de $t = 0$ s. Neste estudo de variação de t , também não foi notada a degradação

sonoquímica do 4-NF. Diante disso, as condições otimizadas para a aplicação do ultra-som na determinação voltamétrica do 4-NF por ambos os processos redox foram valores de d de 5 mm, A de 20 % com aplicação do ultra-som somente durante as varreduras.

Nestas condições, como mostra a Figura 15, foi observado um aumento do transporte do material eletroativo à superfície do eletrodo, pois Sono-SWV mostraram intensidades de corrente de pico de aproximadamente 4 e 2 vezes maiores para oxidação e redução, respectivamente, que as intensidades de corrente de pico referentes aos voltamogramas sem o uso da radiação.

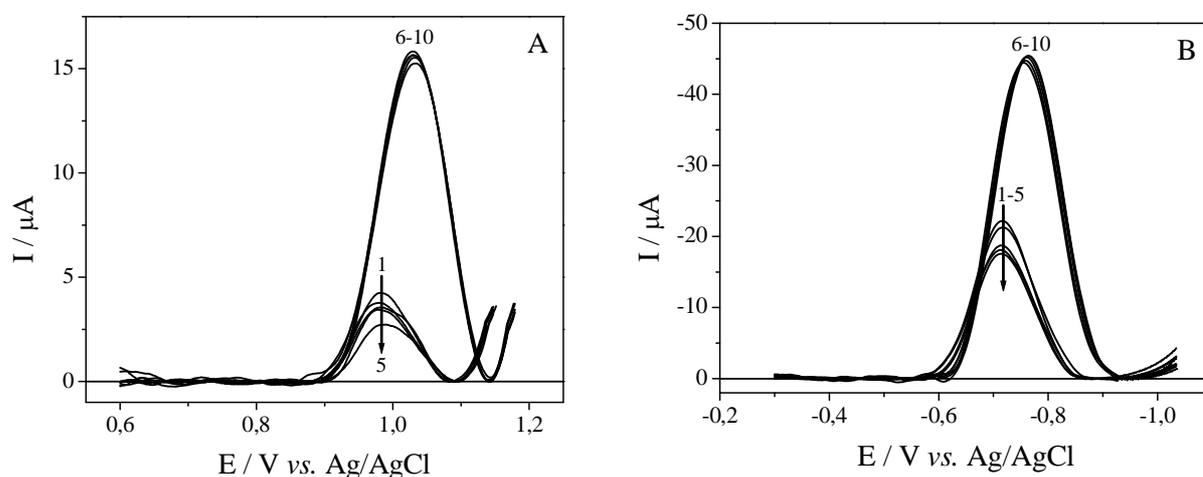


Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para a oxidação (A) e redução (B) do 4-NF a $19,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1-5) e na presença do ultra-som (6-10). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ (oxidação) e 60 mV (redução), $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

Em adição, são apresentadas na Figura 15 medidas voltamétricas sucessivas para a oxidação e redução do 4-NF, em uma mesma solução, na ausência (1-5) e na presença (6-10) do ultra-som, sem a limpeza intermediária da superfície do eletrodo de DDB. Como no caso do MP, as medidas na ausência do ultra-som mostraram uma diminuição contínua da resposta devido à inativação da superfície eletródica. Por outro lado, medidas na presença do ultra-som apresentaram respostas sucessivas muito semelhantes, evidenciando a capacidade do ultra-som de limpar a superfície eletródica.

4.3.1.2. Determinação das curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som

Após a definição das condições ótimas de aplicação do ultra-som, foram obtidos voltamogramas de onda quadrada para a oxidação e redução do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som em um intervalo de concentrações de $2,99$ a $48,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH $6,0$.

As Figuras 16 e 17 apresentam os voltamogramas obtidos e as curvas analíticas construídas para a oxidação do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som, respectivamente.

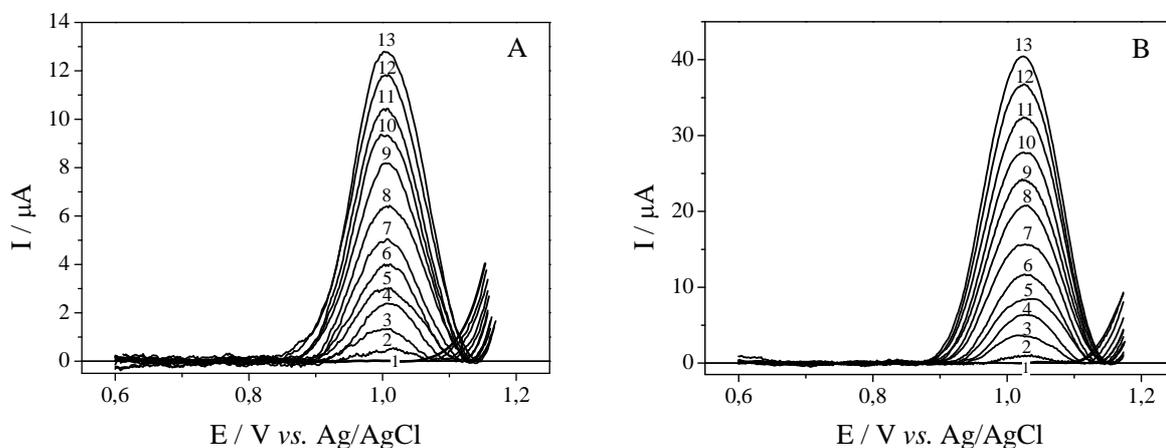


Figura 16: Voltamogramas de onda quadrada para a oxidação do 4-NF em diferentes concentrações na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), $2,99$ (2) a $48,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (13). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = $6,0$) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

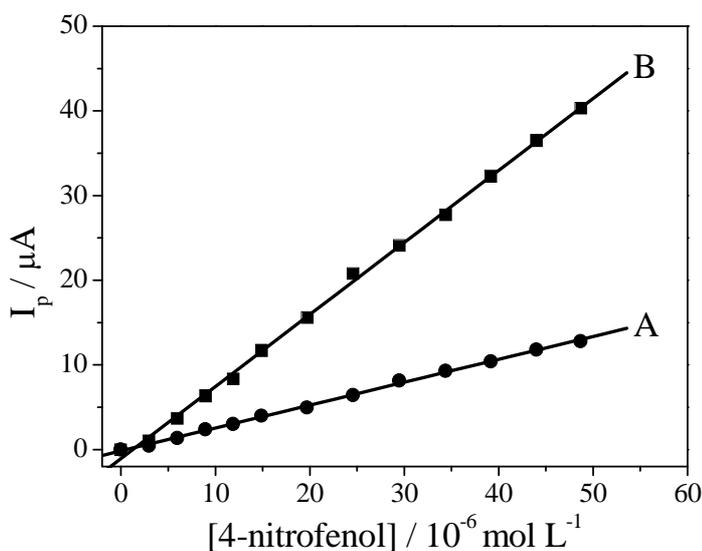


Figura 17: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 16, para a oxidação do 4-NF na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som.

Foi observado um coeficiente angular da curva analítica obtida pelo método sonovoltamétrico ($0,8507 \text{ A L mol}^{-1}$) 3,1 vezes maior em comparação à curva em condições silenciosas ($0,2702 \text{ A L mol}^{-1}$). Além disso, a precisão dos valores da sensibilidade analítica para o estudo sonovoltamétrico (0,95 %) foi 1,6 vezes melhor que o valor obtido para as medidas em condições silenciosas (1,52 %). O LD obtido na presença da radiação foi de $2,79 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($3,87 \mu\text{g L}^{-1}$), um valor significativamente menor que aquele obtido na ausência do ultra-som, $8,44 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($11,7 \mu\text{g L}^{-1}$). Experimentos de recuperação de $9,0$ e $30,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de 4-NF no eletrólito suporte mostraram valores de $98 \pm 1 \%$ e de $97 \pm 2 \%$ (ausência do ultra-som), respectivamente. Para o caso dos experimentos sonovoltamétricos, os resultados foram de $98 \pm 1 \%$ e de $98 \pm 1 \%$, respectivamente, para as mesmas concentrações.

Para a comparação com os resultados da oxidação do 4-NF, foram obtidos voltamogramas de onda quadrada para a redução deste analito em diferentes concentrações, na ausência e na presença do ultra-som (Figuras 18A e 18B), em meio de solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6,0.

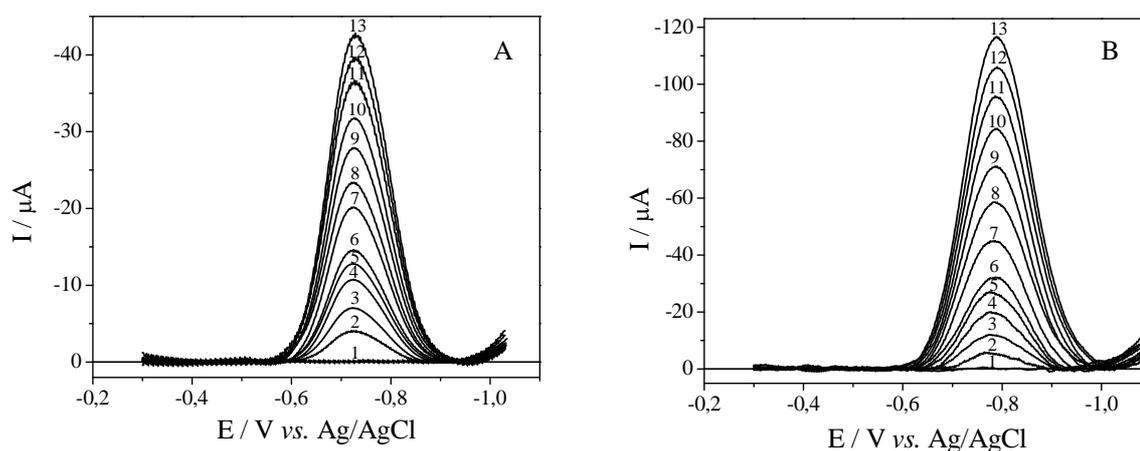


Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada para a redução do 4-NF em diferentes concentrações na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), $2,99$ (2) a $48,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (13). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

As curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som para a redução do 4-NF estão apresentadas na Figura 19.

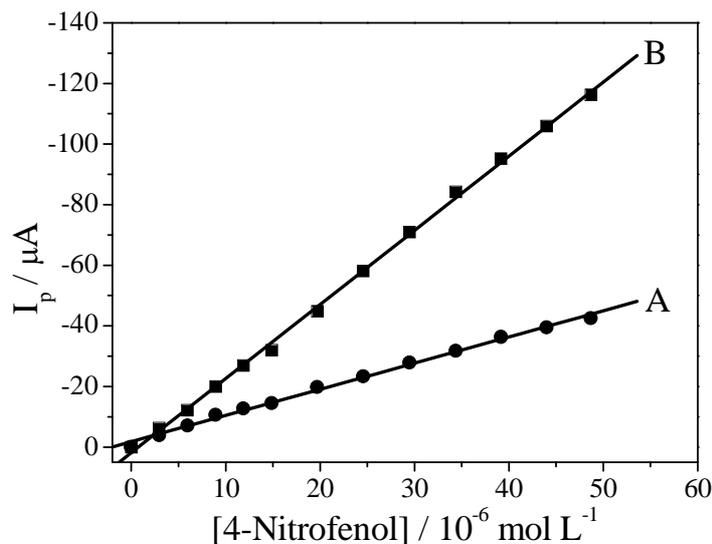


Figura 19: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 18, para a redução do 4-NF na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som.

A curva analítica na presença do ultra-som apresentou um coeficiente angular (2,446 A L mol⁻¹), 2,8 vezes maior que o valor obtido para a curva construída na ausência do ultra-som (0,8636 A L mol⁻¹). Além disso, a precisão dos valores de sensibilidade para as curvas sonovoltamétricas foi de 1,36 %, enquanto que para os experimentos voltamétricos na ausência da radiação foi de 1,84 %. O valor do LD obtido para o caso do uso do ultra-som foi de 1,85 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (2,57 μg L⁻¹), sendo este valor menor que o obtido no caso da ausência da radiação, 4,58 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (6,38 μg L⁻¹).

Experimentos de recuperação de 9,0 e 30,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de 4-NF no eletrólito suporte via redução mostraram valores de 98 ± 1 % e de 98 ± 2 % (ausência do ultra-som), respectivamente. Para o caso dos experimentos sonovoltamétricos, os resultados foram de 97 ± 1 % e de 98 ± 1 %, respectivamente, para as mesmas concentrações.

Todos os parâmetros obtidos pelas regressões lineares das curvas analíticas, precisão dos valores de sensibilidade, LDs e LQs e porcentagens de recuperação para a oxidação e redução do 4-NF, na ausência e na presença do ultra-som, estão coletados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros obtidos das curvas analíticas (oxidação e redução), valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a oxidação e redução do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som.

Parâmetros	Oxidação		Redução	
	SWV	Sono-SWV	SWV	Sono-SWV
b / (A L mol⁻¹)	0,2702	0,8507	0,8636	2,446
rsd^A (%)	1,52	0,95	1,84	1,36
r	0,9993	0,9992	0,9982	0,9995
S_B / (µA)	7,6 x 10 ⁻³	7,9 x 10 ⁻³	13,2 x 10 ⁻³	15,1 x 10 ⁻³
LD / (µg L⁻¹)	11,7	3,87	6,38	2,57
LQ / (µg L⁻¹)	39,1	12,9	21,3	8,58
Rec 1^B (%)	98 ± 1	98 ± 1	98 ± 1	97 ± 1
Rec 2^B (%)	97 ± 2	98 ± 1	98 ± 2	98 ± 1

^A n = 3, para cada caso.

^B n = 3, para cada concentração: 9,0 (Rec 1) e 30,0 (Rec 2) × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5, os valores de LD e de LQ para o processo de redução são menores que os valores calculados para a oxidação do analito. Apesar disso, todos os valores obtidos na ausência e na presença do ultra-som para ambos os processos são adequados para a aplicação da metodologia de detecção do 4-NF em amostras de frutas cítricas, tais como laranja e limão, visto que o LMR permitido do MP assim como para o 4-NF, nessas culturas é de 1000 µg kg⁻¹ ^{22,23}. Desta maneira, a determinação sonoeletroanalítica desse analito em amostras de sucos de laranja e de limão é apresentada no decorrer do texto (**seção 4.3.3**).

4.3.2. Determinação cromatográfica do 4-nitrofenol em água pura

Em vista da aplicabilidade do HPLC para a determinação de pesticidas e seus subprodutos, curvas analíticas e o LD para a determinação do 4-NF foram obtidos para comparação deste valor com aqueles obtidos pelas metodologias eletroanalíticas na ausência e na presença do ultra-som.

O 4-NF, nas condições cromatográficas empregadas, apresentou um único pico em um tempo de retenção de 3,80 minutos. Um cromatograma característico do composto e a curva analítica obtida estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

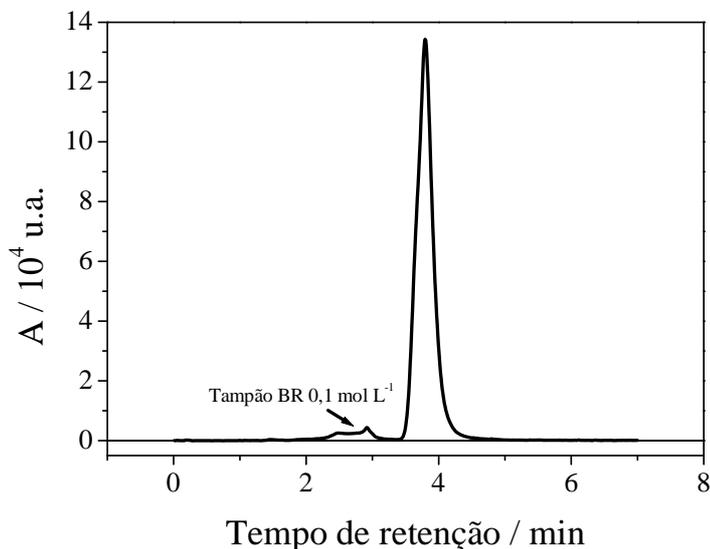


Figura 20: Cromatograma do 4-nitrofenol a $3,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: fase móvel: acetonitrila / água (60:40, v/v) a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, λ : 310 nm a uma temperatura do forno de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

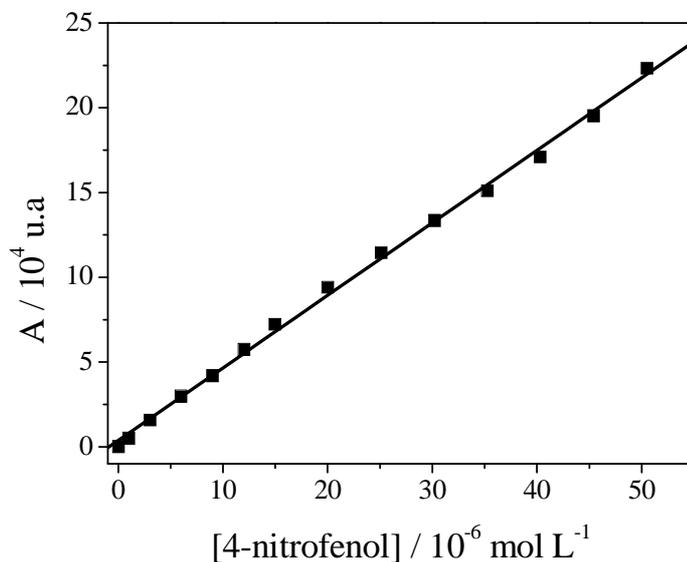


Figura 21: Curva analítica para a determinação cromatográfica do 4-NF.

A equação de reta obtida a partir da curva analítica foi: $A = 4,28 \times 10^9 \text{ u.a. L mol}^{-1} [\text{4-nitrofenol}] + 3794,4 \text{ u.a.}$ ($r = 0,9989$), o desvio padrão S_B foi de 10,05 u.a. para 3 curvas analíticas e o LD obtido (conforme procedimento descrito na **seção 3.4.2 da parte**

experimental) foi de $7,75 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,08 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Esse valor é menor que aqueles encontrados, por exemplo, pelo processo de redução do 4-NF sobre o eletrodo de DDB, cujo LD para estudos na ausência e na presença do ultra-som foram de 6,38 e de $2,57 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Apesar disso, os valores de LD obtidos pelos estudos voltamétricos permitem a aplicação da metodologia em amostras de alimentos. Em adição, como previamente mencionado, o efeito de limpeza da superfície eletródica proporcionado pelo ultra-som pode facilitar a análise direta do composto nessas matrizes complexas.

Uma vez que a análise de alimentos por HPLC necessitaria de otimização de pré-tratamentos ou “clean-up” das amostras de interesse, a determinação cromatográfica do 4-NF foi efetuada somente em água pura.

4.3.3. Determinação sonovoltamétrica do 4-nitrofenol em amostras de sucos de laranja e de limão¹⁸⁰

Nesta seção, é apresentada a determinação voltamétrica via oxidação e redução do 4-NF em sucos de laranja e de limão, na ausência e na presença do ultra-som, sobre o eletrodo de DDB.

Primeiramente para o caso da oxidação do 4-NF, voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte e várias alíquotas dos sucos de laranja e limão. Todas essas respostas voltamétricas apresentaram um pico de oxidação de caráter irreversível em aproximadamente $0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Este pico foi confirmado como sendo resultante do processo de oxidação do ácido ascórbico (AA), um composto presente em grandes quantidades nas amostras estudadas. Nenhum pico voltamétrico na região de oxidação do 4-NF ($1,0 \text{ V}$) foi observado para as duas amostras, demonstrando a ausência de resíduos detectáveis desse analito nos sucos de laranja e limão.

Voltamogramas de onda quadrada obtidos na ausência e na presença do ultra-som, referentes à oxidação do AA presente nas amostras, mostraram que houve um aumento do pico em medidas sonovoltamétricas em relação a respostas em condições silenciosas, devido ao aumento do transporte do material eletroativo proporcionado pelo ultra-som. Além disso, observou-se uma forte adsorção dos produtos da oxidação do AA na superfície eletródica em ambos os casos, evidenciando a incapacidade do ultra-som em limpar a superfície do eletrodo de DDB.

Estudos similares às análises do MP nas amostras de legumes foram realizados para se avaliar a possível interferência dos constituintes das matrizes cítricas, em especial do AA, na resposta voltamétrica do 4-NF. Voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte, alíquotas fixas dos sucos e diferentes concentrações de 4-NF na ausência e na presença do ultra-som. Estes resultados mostraram somente o pico do AA e notou-se a ausência do pico do 4-NF mesmo em altas concentrações, evidenciando a extrema interferência do AA na oxidação do 4-NF.

É conhecido que em valores de pH acima do 1º pKa do AA (4,17)¹⁸⁵ (no presente estudo, foi utilizado solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 6,0), o composto está na forma de íon ascorbato (HA⁻). Este ânion é oxidado eletroquimicamente, levando à formação do radical (R^{•-}). Este radical também por oxidação gera o ácido dehidroascórbico (DHAA) que em soluções aquosas se transforma em espécies bicíclicas hidratadas (Hy). O mecanismo de oxidação do AA está descrito na Figura 22¹⁶³.

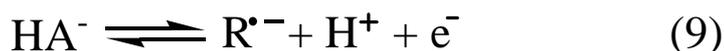


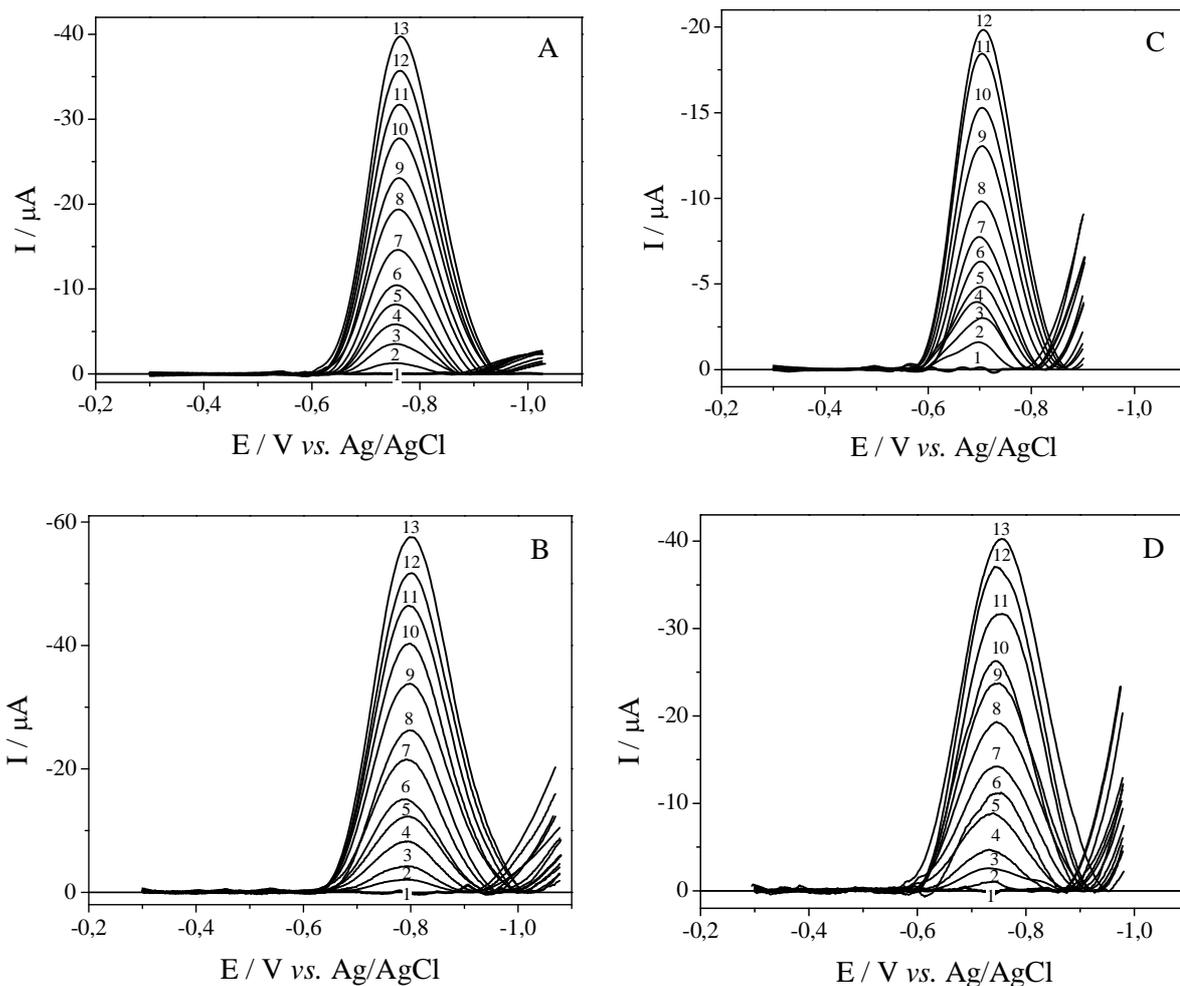
Figura 22: Mecanismo de oxidação eletroquímica do AA.

Quando o ultra-som é aplicado ao processo de oxidação do AA em soluções aquosas, o DHAA formado anodicamente é imediatamente transformado em $R^{\bullet-}$, pelo hidrogênio atômico H^{\bullet} formado pela sonólise da água, levando ao aumento do sinal voltamétrico. Em adição, o radical $R^{\bullet-}$ pode ser gerado pelo AA via ataque por radicais OH^{\bullet} também formados pela própria sonólise da água¹⁶³. Com isso, em medidas na presença do ultra-som, observa-se uma maior inativação da superfície eletródica, justificando a impossibilidade de determinação do 4-NF em sucos de frutas por meio do processo de oxidação do analito.

Por outro lado, para o processo de redução eletroquímica do 4-NF sobre o eletrodo de DDB, voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte e várias alíquotas dos sucos das amostras. Nenhum pico voltamétrico foi observado para as duas amostras, demonstrando a ausência de resíduos detectáveis de 4-NF nas amostras de sucos de laranja e de limão. Estudos similares às análises do MP nas amostras de legumes foram realizados para se avaliar a possível interferência dos constituintes das matrizes cítricas na resposta voltamétrica do 4-NF.

A Figura 23 apresenta os voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações do 4-NF obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte e uma alíquota fixa (15 % do volume total da célula eletroquímica) dos sucos de laranja e limão.

A redução do 4-NF em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa do suco de laranja, particularmente, ocorreu em potenciais de 10 a 30 mV mais negativos quando comparados ao processo de redução em soluções contendo somente 4-NF e o eletrólito suporte. Analogamente ao caso da determinação do MP em extratos de batata e milho, pode-se mencionar que a prévia adsorção de alguns dos componentes do suco de laranja (interferentes) na superfície do eletrodo de DDB dificulta a redução eletroquímica do 4-NF.



Suco de laranja

Suco de limão

Figura 23: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 4-NF em soluções contendo o eletrólito suporte e uma alíquota fixa dos sucos de laranja e limão (15 % do volume total da célula eletroquímica) na ausência (A e C) e na presença (B e D) do ultra-som. Concentrações: 0 (1), referem-se as amostras, Suco de laranja: 2,99 (2) a $48,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (13) e suco de limão: de 5,98 a $48,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (2–12) na ausência (C) e de 2,99 a $48,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ (2–13) na presença do ultra-som (D). Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

As curvas analíticas para a determinação do 4-NF nas amostras de frutas cítricas estão mostradas na Figura 24.

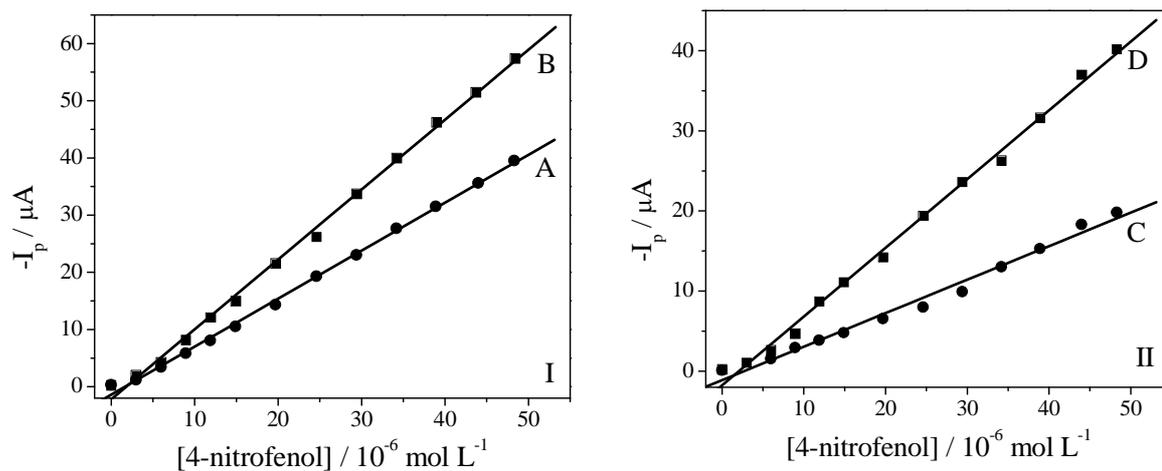


Figura 24: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 23, para o 4-NF na presença do suco de laranja (I) e do suco de limão (II), na ausência (A e C) e na presença (B e D) do ultra-som.

Conforme observado na Tabela 6, o aumento da sensibilidade do método sonovoltamétrico para a determinação do 4-NF no suco de limão em comparação às condições silenciosas (2,0 vezes) foi levemente maior que o aumento do valor da sensibilidade obtido para o suco de laranja (1,4 vezes). Em adição, a precisão dos valores de sensibilidade para a determinação sonovoltamétrica do 4-NF nos sucos de limão e laranja foram respectivamente 1,6 e 1,2 vezes melhores que os valores de precisão obtidos em condições silenciosas.

Entretanto, a análise do composto no suco de limão é mais afetada pelas substâncias interferentes. Isto pode ser claramente observado pela comparação entre os valores das sensibilidades e de precisão obtidos por SWV, na ausência e na presença do ultra-som, para as duas amostras, cujos valores são menos favoráveis para a amostra de limão em relação a valores obtidos para a amostra de suco de laranja (Tabela 6).

Tabela 6: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a redução do 4-NF na ausência e na presença do ultra-som em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa de cada amostra.

Parâmetros	Suco de laranja ^A		Suco de limão ^A	
	SWV	Sono-SWV	SWV	Sono-SWV
b (A L mol ⁻¹)	0,8386	1,222	0,4179	0,8579
rsd ^B (%)	1,92	1,62	2,60	1,66
r	0,9989	0,9987	0,9928	0,9969
S_B (μA)	14,6 × 10 ⁻³	16,2 × 10 ⁻³	13,8 × 10 ⁻³	17,1 × 10 ⁻³
LD (μg L ⁻¹)	7,26	5,53	13,8	8,32
LQ (μg L ⁻¹)	24,2	18,4	46,0	27,7
Rec 1 ^C (%)	91 ± 2	93 ± 3	85 ± 3	86 ± 2
Rec 2 ^C (%)	93 ± 3	94 ± 2	84 ± 2	88 ± 2

^A LMR = 1000 μg kg⁻¹ para as culturas de laranja e limão (valores para o MP e 4-NF)^{22,23}.

^B n = 3, para cada caso.

^C n = 3, para cada concentração: 9,0 (Rec 1) e 30,0 (Rec 2) × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

A maior sensibilidade analítica dos métodos sonovoltamétricos para ambas as amostras resultaram em melhorias nos valores de LD e de LQ, como apresentado na Tabela 6. Esses valores são adequados para a determinação deste composto nestas amostras. Testes de recuperação a 9,0 e 30,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ de 4-NF em amostras de sucos de laranja e limão apresentaram bons resultados e estão incluídos na Tabela 6. Isto demonstra que a aplicação da SWV e da sono-SWV sobre o eletrodo de DDB são poderosas ferramentas para a determinação do 4-NF em amostras de frutas cítricas.

Finalmente, é importante ressaltar que todas as medidas sonovoltamétricas tanto para o MP quanto para o 4-NF foram realizadas sem a limpeza intermediária da superfície do eletrodo, facilitando o trabalho experimental e diminuindo o tempo de análises de rotina para o monitoramento de pesticidas e subprodutos em alimentos. Em adição, a determinação eletroanalítica desses analitos em alimentos é frequentemente realizada após pré-tratamentos das amostras^{29,41,53,55}, procedimentos desnecessários no presente estudo. Além disso, nenhum

trabalho a respeito da determinação direta desses compostos tóxicos em amostras das frutas e legumes estudados foi encontrado na literatura especializada.

4.4. DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO CARBARIL

4.4.1. Desenvolvimento de metodologia sonovoltamétrica para a determinação analítica do carbaril em água pura

Nesta seção, será apresentada a determinação sonovoltamétrica do carbaril em água pura e sua aplicação na análise do composto em uma amostra de suco de abacaxi. Esses resultados serão comparados com aqueles obtidos na ausência do ultra-som.

4.4.1.1. Otimização das condições de aplicação do ultra-som nas medidas voltamétricas

Em estudo anterior, Codognoto *et al.*⁶⁵ reportaram a aplicação da SWV na determinação do carbaril via oxidação do nitrogênio amida da molécula do composto^{186,187}. Esse processo se mostrou irreversível (ausência de corrente reversa) e ocorreu em um potencial de 1,45 V *vs.* Ag/AgCl sobre o eletrodo de DDB.

A determinação voltamétrica foi prejudicada pela forte adsorção de produtos da oxidação do carbaril contribuindo para a inativação da superfície do eletrodo. Também neste caso, similarmente aos compostos MP e 4-NF, foi desenvolvida uma metodologia sonoeletroanalítica usando os parâmetros da SWV previamente otimizados⁶⁵, observando a minimização da inativação da superfície do eletrodo de DDB e a melhora na sensibilidade das respostas voltamétricas, ambos os aspectos proporcionados pelo ultra-som.

Vários voltamogramas de onda quadrada em diferentes d (25–5 mm), A (20–50 %) e t (0 s e 5 a 20 s) foram obtidos, comparados entre si e com a resposta obtida na ausência do ultra-som. Na Figura 25, estão apresentados os voltamogramas para a oxidação do carbaril na

ausência e na presença do ultra-som a várias distâncias entre a ponteira do ultra-som e o eletrodo de DDB.

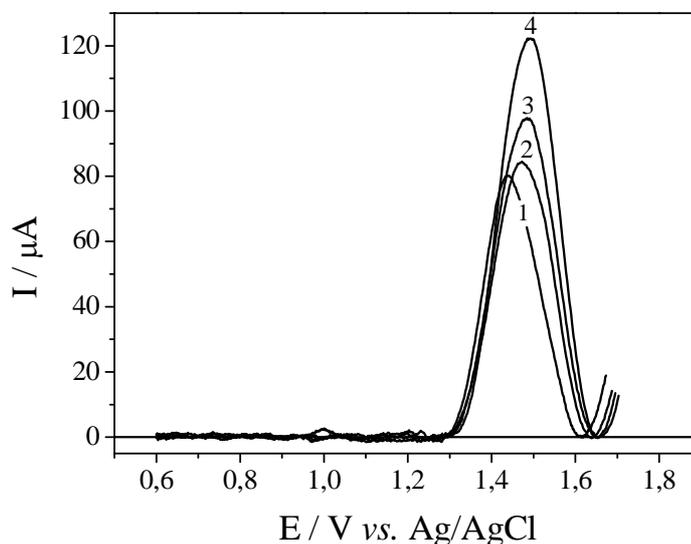


Figura 25: Sono-SWV mostrando o efeito da variação da distância da ponteira do ultra-som em relação ao eletrodo de DDB para a oxidação do carbaril a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1) e na presença do ultra-som (2-4) sendo a d de 15 (2); 10 (3); 5 mm (4). Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $A = 20 \%$ e $t = 0 \text{ s}$.

Como nos casos do MP e do 4-NF, notou-se que o valor da corrente dos sonovoltamogramas aumenta à medida que d diminui, justificado pelo aumento do transporte do material eletroativo até a superfície eletródica e diminuição de δ . Devido à maior intensidade da resposta sonovoltamétrica obtida a um valor de d de 5mm, este foi utilizado nos estudos subsequentes. Neste estudo do carbaril, também não foram obtidos sono-SWV em valores menores de d , em virtude da possível erosão da superfície eletródica e ao processo de *shielding*⁷⁸ (seção 4.2.1.1).

Similarmente aos casos anteriores, o processo de sonoeletroxidação do carbaril acontece em potenciais mais positivos em relação ao voltamograma na ausência do ultra-som. Esse deslocamento do potencial aumenta à medida que a distância entre a ponteira e o eletrodo diminui. A forte cavitação próxima à superfície eletródica e os efeitos de aumento da queda ôhmica dificultam o processo de oxidação do pesticida carbaril^{178,181,182}.

Em estudos da variação da A e do t a um valor de d constante (5 mm), para oxidação do carbaril, não foi observado um aumento na intensidade de corrente dos sonovoltamogramas quando comparado ao voltamograma obtido em condições de $A = 20\%$ e $t = 0$ s. Em adição, neste estudo de variação de t , também não foi observada a degradação sonoquímica do pesticida. Com isso, as condições otimizadas para a aplicação do ultra-som na determinação voltamétrica do carbaril foram uma d de 5 mm, A de 20% com aplicação do ultra-som somente durante as medidas voltamétricas.

Como consequência do uso do ultra-som na oxidação do carbaril, um aumento no transporte das espécies eletroativas até a superfície eletródica foi observado, visto que as respostas sonovoltamétricas (6-10) do sistema apresentaram intensidades de corrente 1,5 vezes maior que a primeira resposta em condições silenciosas (1), como mostra a Figura 26.

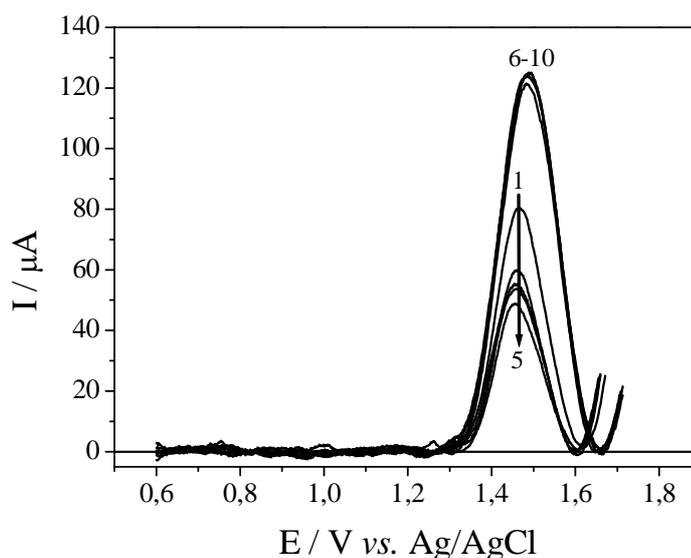


Figura 26: Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para a oxidação do carbaril a $50,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (1-5) e na presença do ultra-som (6-10). Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20\%$.

Além disso, a Figura 26 apresenta medidas voltamétricas sucessivas sem a limpeza intermediária do eletrodo, na ausência (1-5) e na presença (6-10) do ultra-som. Nas medidas “silenciosas” (1-5), houve uma diminuição consecutiva da resposta, devido à considerável inativação da superfície do DDB. Para as medidas na presença do ultra-som (6-10), estas

apresentaram respostas sucessivas similares. Portanto, demonstrou-se o efeito de limpeza da superfície eletródica proporcionado pelo ultra-som.

4.4.1.2. Determinação das curvas analíticas na ausência e na presença do ultra-som

Após a otimização das condições experimentais de aplicação do ultra-som, voltamogramas de onda quadrada em diferentes concentrações do carbaril foram obtidos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência (Figura 27A) e na presença do ultra-som (Figura 27B). A Figura 28 corresponde às curvas analíticas para o intervalo de concentrações estudado.

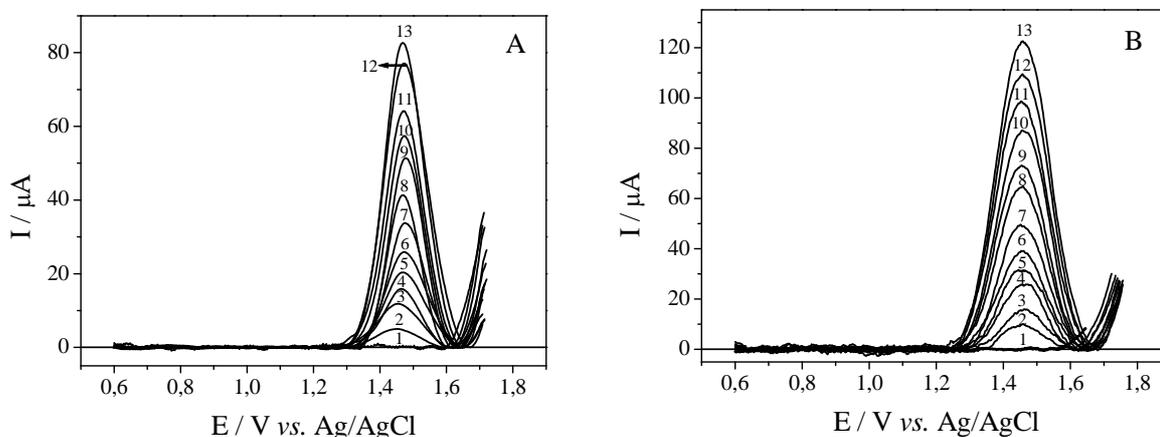


Figura 27: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações do carbaril na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som: 0 (1), 3,00 (2) a $49,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (13). Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

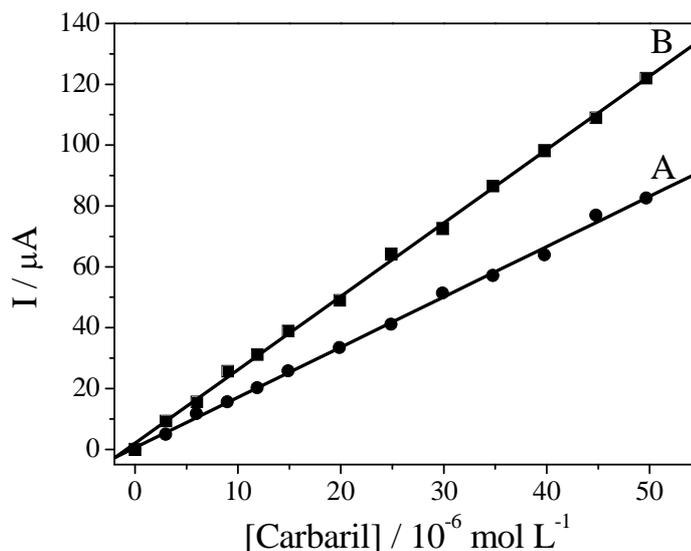


Figura 28: Curvas analíticas, correspondentes aos resultados da Figura 27, para o carbaril na ausência (A) e na presença (B) do ultra-som.

Como mostrado na Tabela 7, observou-se um valor de sensibilidade para a curva na presença do ultra-som, 1,5 vezes maior em relação ao valor obtido em condições silenciosas. A precisão dos valores de sensibilidade foi 2,0 vezes melhor para o método sonovoltamétrico (1,95 %) que o valor obtido pela voltametria na ausência do ultra-som (3,91 %).

Tabela 7: Parâmetros obtidos pelas curvas analíticas, valores de LD e LQ e porcentagens de recuperação para a oxidação do carbaril na ausência e na presença do ultra-som.

Parâmetros	Água Pura	
	SWV	Sono-SWV
b (A L mol ⁻¹)	1,652	2,413
rsd ^A (%)	3,91	1,95
r	0,9990	0,9995
S_B (μA)	8,1 × 10 ⁻³	8,3 × 10 ⁻³
LD (μg L ⁻¹)	2,96	2,08
LQ (μg L ⁻¹)	9,87	6,92
Rec 1 ^B (%)	98 ± 2	98 ± 1
Rec 2 ^B (%)	96 ± 1	97 ± 2

^A n = 3, para cada caso.

^B n = 3, para cada concentração: 9,0 (Rec 1) e 30,0 (Rec 2) × 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Estudos de recuperação do carbaril em dois níveis de concentração (9,0 e 30,0 × 10⁻⁶ mol L⁻¹) foram realizados e os bons resultados obtidos estão incluídos na Tabela 7.

A determinação do LD e do LQ foi realizada conforme o procedimento descrito na parte experimental (**seção 3.4.1**). O valor do LD obtido na presença do ultra-som foi de 1,03 × 10⁻⁸ mol L⁻¹ (2,08 μg L⁻¹), um valor levemente menor que o obtido na ausência da radiação, 1,47 × 10⁻⁸ mol L⁻¹ (2,96 μg L⁻¹). Foi observado que os valores de LD e de LQ estão dentro do LMR permitido deste pesticida, por exemplo, na cultura de abacaxi (500 μg kg⁻¹)²⁷. Com isso, a metodologia desenvolvida foi aplicada para detecção deste composto nesta amostra (**seção 4.4.3**).

Em adição, o valor do LD para o método sonovoltamétrico é menor que aquele obtido, por exemplo, por Pedrosa *et al.*³² ($9,0 \mu\text{g L}^{-1}$) que utilizaram um biossensor amperométrico baseado na AChE e também menor que o valor obtido por Cai e Du³⁷ ($4,0 \mu\text{g L}^{-1}$) que mostraram um sensor baseado na imobilização da AChE sobre eletrodos impressos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

4.4.2. Determinação cromatográfica do carbaril em água pura

Visando a comparação do LD obtido pelo método cromatográfico e pelas metodologias eletroanalíticas na ausência e na presença do ultra-som, foram obtidos curvas analíticas e o LD para a determinação do carbaril por HPLC.

O pesticida carbaril, nas condições de análise empregadas, apresentou um único pico em um tempo de retenção de 4,38 minutos, sendo um cromatograma padrão e a curva analítica obtida apresentados nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

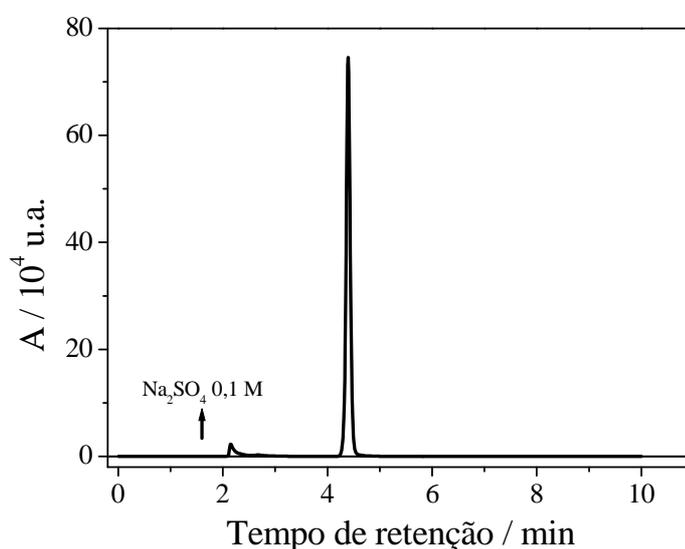


Figura 29: Cromatograma do carbaril a $4,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: fase móvel: acetonitrila / água (70:30, v/v) a um fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e λ : 220 nm. Não foi utilizado o forno.

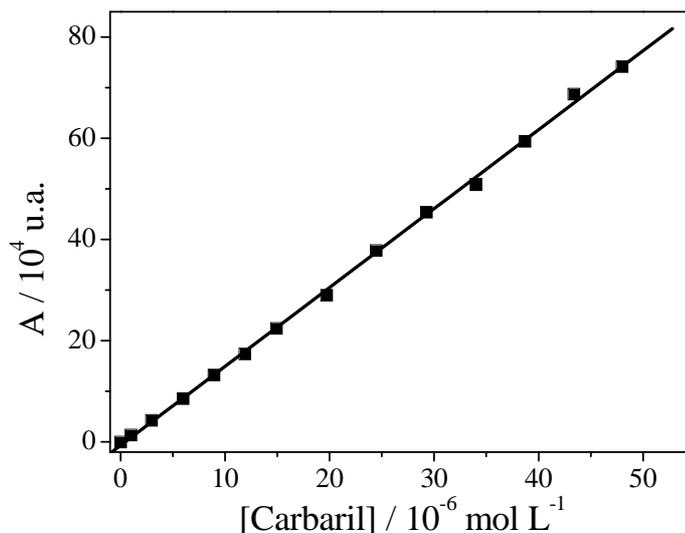


Figura 30: Curva analítica para a determinação cromatográfica do carbaril.

A equação de reta obtida a partir da curva analítica foi: $A = 1,56 \times 10^{10} \text{ u.a. L mol}^{-1} [\text{carbaril}] - 6912,9 \text{ u.a.}$ ($r = 0,9995$), o desvio padrão S_B foi de 26,95 u.a. para 3 curvas analíticas e o LD obtido (conforme procedimento descrito na **seção 3.4.2 da parte experimental**) foi de $5,70 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ($1,15 \mu\text{g L}^{-1}$). O valor encontrado também é menor aos valores encontrados pela SWV na ausência ($2,96 \mu\text{g L}^{-1}$) e na presença ($2,08 \mu\text{g L}^{-1}$) do ultra-som. Novamente, é possível se aplicar as metodologias voltamétricas para a determinação de resíduos de carbaril em amostras de alimentos.

Como nos casos anteriores, a determinação cromatográfica do carbaril foi realizada apenas em água pura, pois para a aplicação na análise de alimentos seria necessária a utilização de complexos pré-tratamentos ou “clean-up” das matrizes.

4.4.3. Determinação sonovoltamétrica do carbaril numa amostra de suco de abacaxi

Voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte e várias alíquotas do suco de abacaxi. Nenhum pico de oxidação foi observado para a amostra, demonstrando a ausência de resíduos detectáveis do carbaril. Similarmente ao caso

do MP e do 4-NF, voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em soluções contendo o eletrólito suporte e uma quantidade fixa do suco de abacaxi (10 % do volume total da célula eletroquímica) com o intuito de avaliar o efeito de possíveis interferentes contidos nessa amostra na determinação deste pesticida. Não foi observada uma linearidade nas curvas analíticas construídas tanto na ausência quanto na presença do ultra-som, devido a significativos efeitos da matriz e possivelmente à forte adsorção prévia de interferentes na superfície do eletrodo, como proteínas, glicídios, lipídios e ácido ascórbico, presentes na amostra de abacaxi¹⁸⁸.

Portanto, a determinação eletroanalítica direta do carbaril no suco de abacaxi foi bastante prejudicada. Desta maneira, como descrito no procedimento experimental (**seção 3.4.1**), foi necessária a aplicação de um procedimento de ELL usando acetonitrila previamente aos estudos de recuperação do analito, para eliminação destes interferentes.

Medidas voltamétricas utilizando a SWV realizadas em soluções contendo o eletrólito suporte e alíquotas da fase orgânica (sem dopagem com carbaril) demonstraram ausência de resíduos do pesticida na amostra estudada. Em seguida, avaliou-se a exatidão da metodologia voltamétrica na ausência e na presença do ultra-som por meio de estudos de recuperação em níveis de concentração de 9,0 e 30,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ do carbaril na amostra de interesse. Na Figura 31, estão apresentados os voltamogramas de onda quadrada e as curvas de recuperação para a concentração de 9,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de carbaril. Estudos na concentração de 30,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ apresentaram perfis voltamétricos e curvas de recuperação semelhantes à concentração anterior.

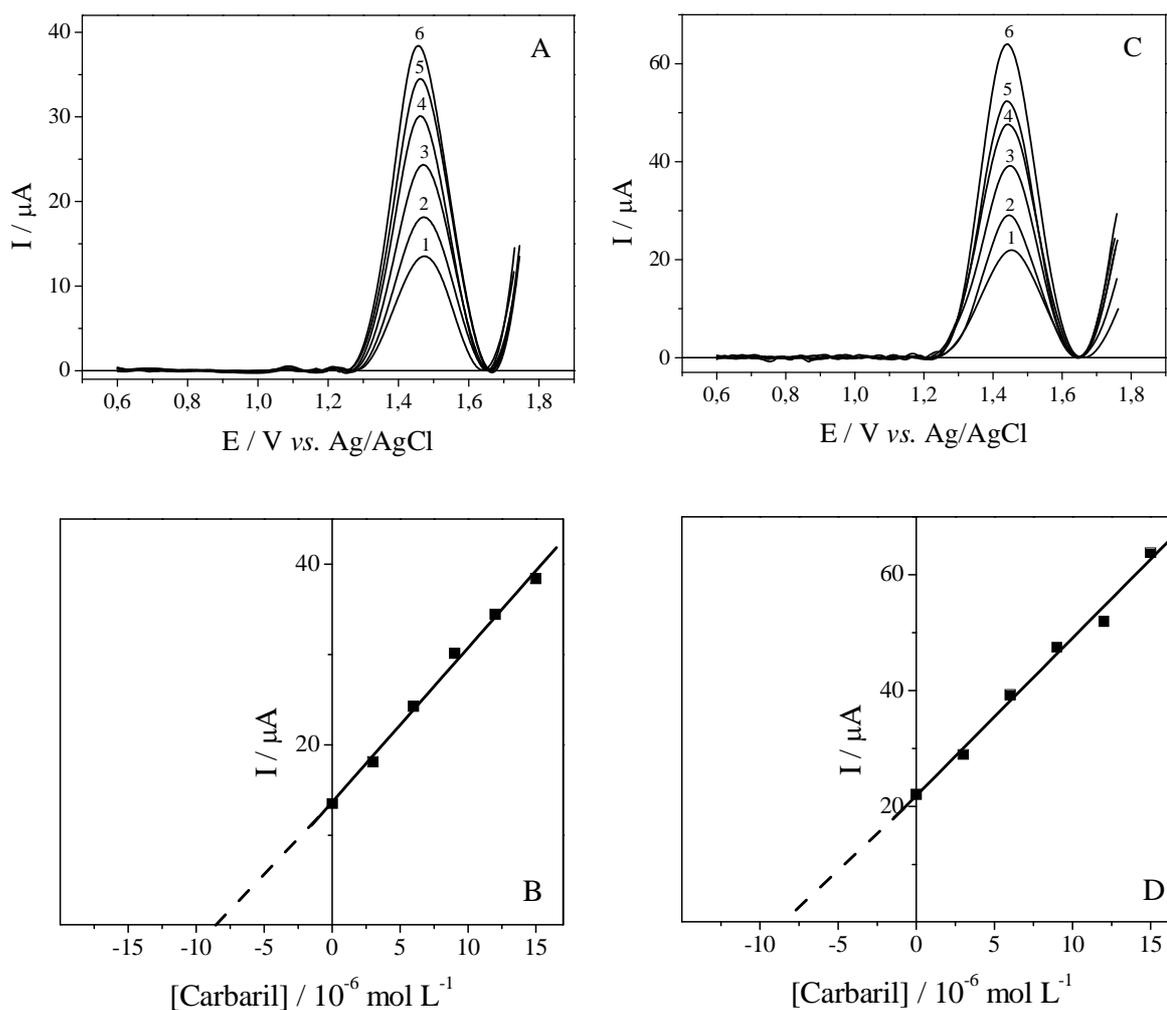


Figura 31: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de carbaril após ELL com acetonitrila em uma amostra de abacaxi (1) e para soluções resultantes após adição de alíquotas conhecidas do composto (2-6) na ausência (A) e na presença (C) do ultra-som. Curvas de recuperação na ausência (B) e na presença (D) do ultra-som. Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,0) com $f = 300 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Ultra-som: $d = 5 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

Foram obtidas adequadas porcentagens de recuperação para o carbaril no suco de abacaxi, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8: Porcentagens de recuperação do carbaril na ausência e na presença do ultra-som em uma amostra de abacaxi após procedimentos de ELL.

Recuperações	Suco de Abacaxi	
	SWV	Sono-SWV
Rec 1*	89 ± 3	89 ± 2
Rec 2*	90 ± 2	92 ± 2

* $n = 3$, para cada concentração: $9,0$ (Rec 1) e $30,0$ (Rec 2) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

É importante destacar que as medidas sonovoltamétricas foram realizadas sem a limpeza intermediária do eletrodo de DDB e que a metodologia desenvolvida neste trabalho se apresentou bem mais simples, reprodutível e rápida em relação à metodologia proposta por Orejuela e Silva¹⁸⁹. Estes autores utilizaram a cromatografia líquida com detecção por quimiluminescência, acompanhada por um procedimento mais complexo de extração do carbaril da amostra de abacaxi, envolvendo a ELL com cloreto de sódio 5 mol L^{-1} e uma mistura de ciclohexano-etilacetato-acetona (2:2:1, v/v).

A metodologia de determinação sonovoltamétrica do carbaril pode ser aplicada em outras matrizes de alimentos, tais como maçã, tomate, couve-flor, entre outras. Entretanto, procedimentos de extração ou “clean-up” das amostras devem ser realizados previamente às medidas eletroquímicas, visto que, a análise direta do pesticida é muito prejudicada pelos interferentes como demonstrado para a amostra de abacaxi.

2ª PARTE

4.5. DEGRADAÇÃO SONOELETROQUÍMICA DO PENTACLOROFENOL

Inicialmente, um voltamograma de onda quadrada referente à oxidação do PCF sobre o eletrodo de DDB foi obtido e é mostrado na Figura 32. Este pesticida apresentou um único pico de característica irreversível (ausência de corrente reversa) em um potencial de 0,77 V vs. Ag/AgCl.

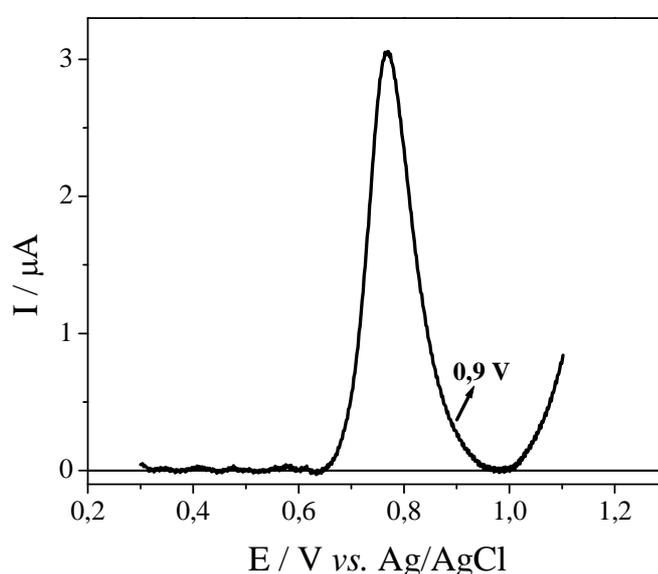


Figura 32: Voltamograma de onda quadrada para a oxidação do PCF a $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o eletrodo de DDB. Condições: solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,5) com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Valor de 0,9 V: potencial após a oxidação do PCF utilizado para as eletrólises na ausência e na presença do ultra-som.

Como detalhado previamente, Codognoto *et al.*⁷⁷ estudaram o efeito do potencial aplicado ao eletrodo de DDB na remoção eletroquímica do PCF. As eletrólises foram efetuadas logo após o pico de oxidação do composto (0,9 V vs. Ag/AgCl) e em dois valores de potenciais na região de desprendimento de oxigênio (2,0 e 3,0 V vs. Ag/AgCl). Devido à intensa inativação da superfície eletródica proporcionada pela adsorção e/ou insolubilização de produtos da oxidação do pesticida, decidiu-se aplicar o ultra-som em conjunto com as eletrólises potenciostáticas, objetivando minimizar o bloqueio da superfície eletródica e possivelmente obter maiores níveis de degradação do analito.

4.5.1. Curvas analíticas do PCF por espectroscopia UV-Vis

Com o intuito de se monitorar o decaimento da concentração do PCF, por meio dos experimentos de degradação, foi construída uma curva analítica por espectroscopia UV-Vis em um intervalo de concentrações de $4,94 \times 10^{-7}$ a $8,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do analito. Nas Figuras 33 e 34, estão apresentados os espectros UV e a curva analítica obtida, respectivamente.

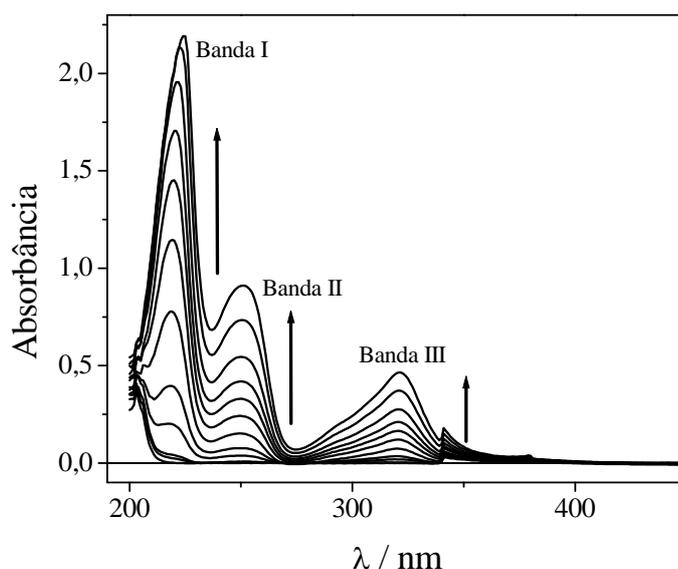


Figura 33: Espectros UV para o PCF em um intervalo de concentração de $4,94 \times 10^{-7}$ a $8,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso (solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5). As flechas para as bandas I, II e III indicam o aumento da absorbância em função do aumento da concentração analisada do PCF.

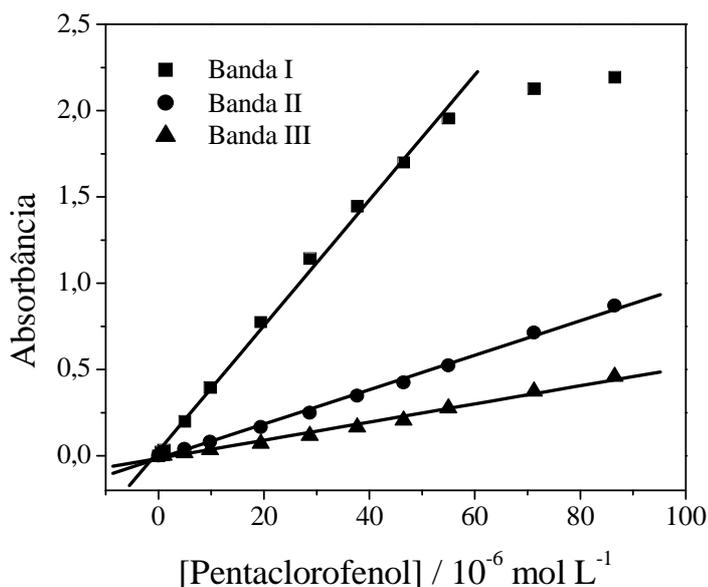


Figura 34: Curvas analíticas para as bandas de absorção do espectro UV do PCF.

Notou-se três bandas de absorção de diferentes intensidades no espectro do PCF. Para cada banda do espectro, foi construída uma curva analítica e realizada a regressão linear correspondente. As equações de regressão linear para as curvas analíticas foram: banda I: $A = 0,03634 [\text{PCF}] + 0,02752$; banda II: $A = 0,00998 [\text{PCF}] - 0,01533$ e banda III: $A = 0,00526 [\text{PCF}] - 0,01486$. Além disso, observou-se que a banda I não obedece a Lei de Beer em todo o intervalo de concentração e que as bandas II e III apresentam boa linearidade.

O espectro UV do PCF se assemelha àquele característico do benzeno, que apresenta três bandas de absorção, sendo estas, em 184 e 204 nm (ambas etilênicas) e em 256 nm (benzenóide), todas originadas de transições $\pi - \pi^{*190}$. Para o PCF, o espectro apresentou bandas deslocadas para maiores comprimentos de onda devido à forte substituição do anel benzênico assim como pela influência do meio aquoso (solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹)⁶⁸.

Após a caracterização da resposta espectroscópica do PCF, foram efetuadas as eletrólises na ausência e na presença do ultra-som, a diferentes valores de potenciais aplicados ao eletrodo de DDB, numa concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do PCF em meio aquoso (solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH 5,5). Nos estudos na presença do ultra-som, as condições utilizadas foram uma d de 7 mm e uma A de 20 %.

4.5.2. Eletrólises a 0,9 V

As eletrólises a 0,9 V na ausência e na presença do ultra-som foram realizadas e comparadas entre si, para se observar a possível ativação da superfície do eletrodo de DDB providenciada pela radiação. Os resultados apresentados na Figura 35 mostraram que a sonoeletrólise ($Q = 2,02$ mC) evidenciou um bloqueio da superfície do eletrodo muito mais rápido (5 minutos) em relação aos estudos na ausência do ultra-som (20 minutos, $Q = 2,54$ mC). Em ambos os casos, observou-se a formação de um filme na superfície do eletrodo.

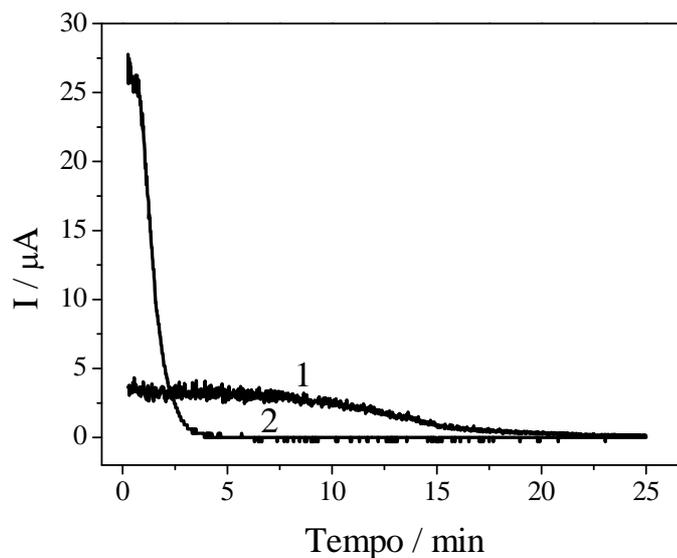


Figura 35: Curvas de corrente em função do tempo para a eletrólise do PCF a 0,9 V vs. Ag/AgCl, $[PCF]_{\text{inicial}}: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5 na ausência (1) e na presença (2) do ultra-som. Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

Diante disso, o eletrodo de DDB foi lavado com acetonitrila para a remoção do filme formado, sendo esta solução analisada por espectroscopia UV-Vis. Na Figura 36, estão apresentados os espectros UV obtidos para a solução padrão do PCF antes das eletrólises e para o filme retirado da superfície do eletrodo. Segundo a literatura¹⁹¹, a banda observada em 263 nm corresponde ao composto dimérico PPCHD. Portanto, a associação do ultra-som às eletrólises neste potencial não contribuiu para minimizar a inativação da superfície.

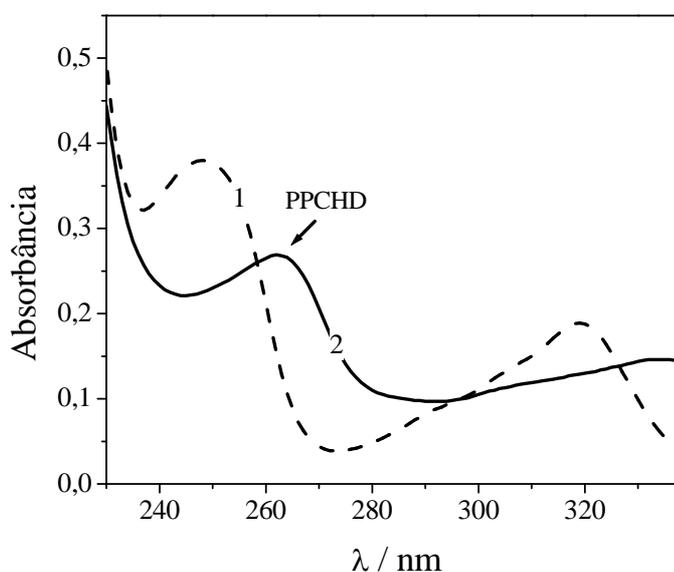


Figura 36: Espectros UV para o PCF a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1) e para o filme retirado da superfície do eletrodo de DDB após eletrólises na ausência e na presença do ultra-som (2).

4.5.3. Eletrólises a 2,0 V

As eletrólises a 2,0 V foram efetuadas na ausência e na presença do ultra-som e as curvas de corrente em função do tempo estão apresentadas na Figura 37. Observou-se que o decaimento da corrente na sonoeletrólise ($Q = 107,9 \text{ mC}$) foi menos acentuado em relação à eletrólise silenciosa ($Q = 66,2 \text{ mC}$). Isto foi devido ao aumento do transporte do material eletroativo e à diminuição do bloqueio da superfície do eletrodo, ambos os efeitos benéficos proporcionados pelo ultra-som.

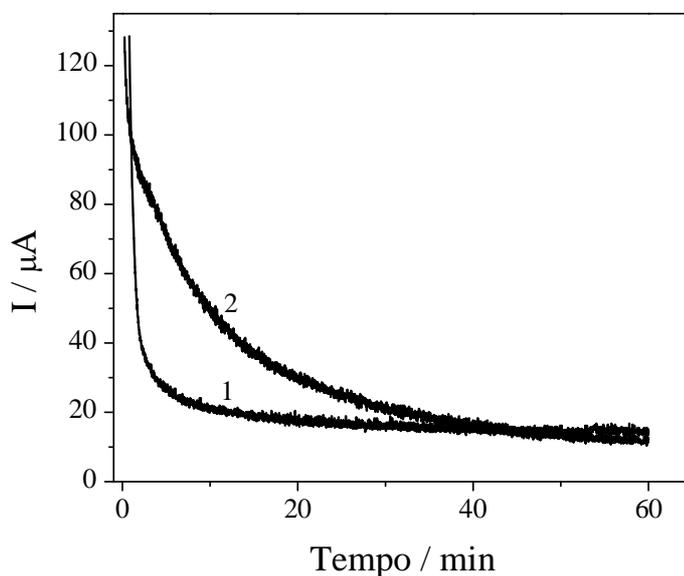


Figura 37: Curvas de corrente em função do tempo para a eletrólise do PCF a 2,0 V vs. Ag/AgCl, $[\text{PCF}]_{\text{inicial}}: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5 na ausência (1) e na presença (2) do ultra-som. Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

Na Figura 38, são apresentados os espectros UV do PCF antes e após os processos de eletrólises. Reativações periódicas da superfície do eletrodo de DDB na ausência (a cada 20 minutos) e na presença (a cada 40 minutos) do ultra-som foram realizadas, aplicando +3,0 V e -3,0 V durante 5 e 30 s, respectivamente, em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados evidenciaram que houve diferentes níveis de decaimento da intensidade de cada banda do espectro UV do PCF, como mostrado na Tabela 9.

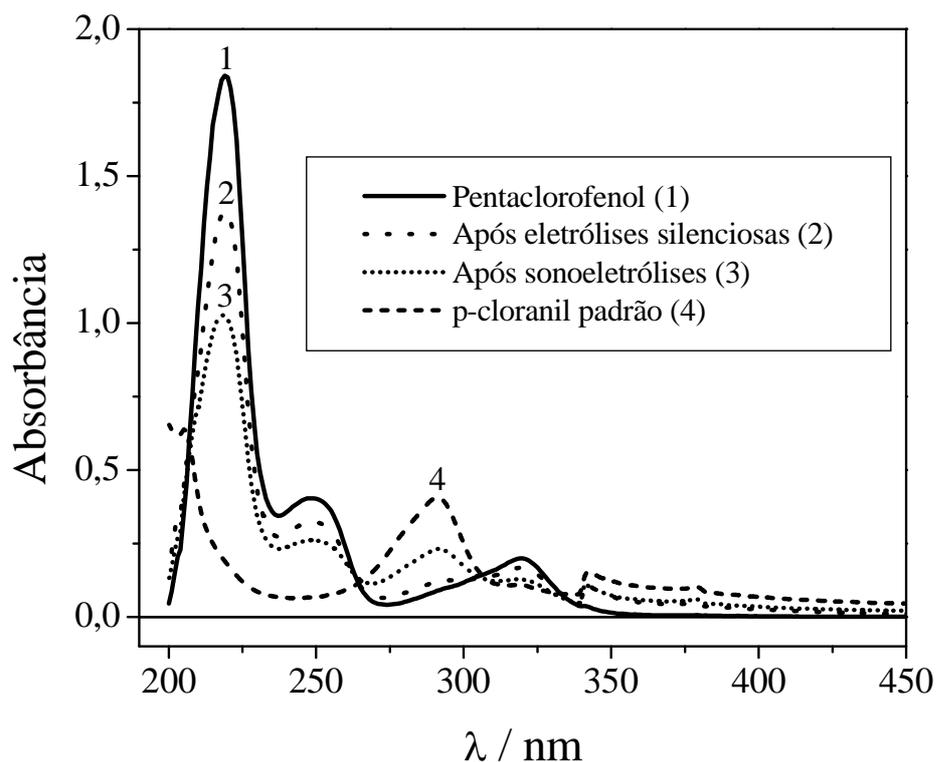


Figura 38: Espectros UV para o PCF a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1), após as eletrólises na ausência (2) e na presença (3) do ultra-som e para o p-cloranil padrão a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (4).

Tabela 9: Porcentagens de degradação do PCF observadas pelos diferentes níveis de decaimento das bandas do espectro UV do PCF após eletrólises a 2,0 V vs. Ag/AgCl.

Procedimentos	Porcentagens de degradação		
	Banda I	Banda II	Banda III
<i>Eletrólises silenciosas</i> ^A	25,6	19,0	14,3
<i>Sonoeletrólises</i> ^B	44,9	33,8	32,2

^A Q = 249,5 mC e ^B Q = 429,4 mC.

Notou-se que, devido aos efeitos favoráveis do ultra-som, maiores níveis de decaimento das bandas foram obtidos utilizando as sonoeletrólises em relação às eletrólises silenciosas. Em ambos os estudos, houve a formação de um subproduto tóxico, a p-tetraclorobenzoquinona (p-cloranil), sendo o espectro padrão desse composto também apresentado na Figura 38.

4.5.4. Eletrólises a 3,0 V

Inicialmente, a degradação eletroquímica do PCF a 3,0 V foi avaliada pelas eletrólises na ausência e na presença do ultra-som sobre o eletrodo de DDB. A comparação desses estudos evidenciou um aumento do transporte de massa promovido pelo ultra-som, visto que a sonoeletrólise apresentou uma intensidade de corrente maior (1,5 vezes) à obtida pela eletrólise na ausência da radiação, como observado na Figura 39.

O decaimento da concentração do PCF foi avaliado pela obtenção de espectros UV, a cada trinta minutos, para a solução contendo o analito submetido à degradação. Para o caso da eletrólise na ausência da radiação, as reativações do eletrodo de diamante foram necessárias após os tempos de 60, 150 e 210 minutos de processo, por meio de aplicação de +3,0 V e -3,0 V durante 5 e 30 s, respectivamente, em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Para o caso da sonoeletrólise, não foram necessárias reativações eletródicas durante o processo, mas somente a limpeza da superfície com 2 mL de acetonitrila a cada 30 minutos.

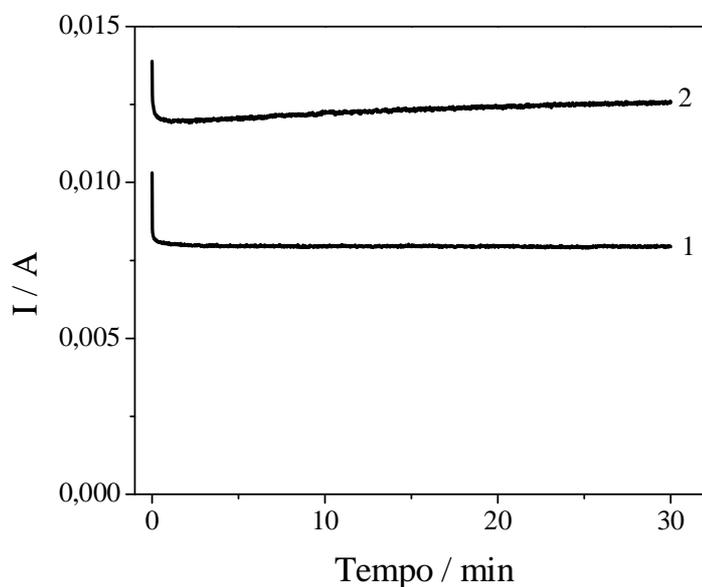


Figura 39: Eletrólises do PCF a 3,0 V na ausência (1) e na presença (2) do ultra-som. Condições: $[\text{PCF}]_0$: $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} a pH 5,5; Condições do ultra-som: $d = 7$ mm e $A = 20$ %.

Na Figura 40, estão apresentados os espectros UV do PCF padrão e aqueles obtidos após os tempos totais de eletrólises na ausência e na presença do ultra-som. Além disso,

também é mostrado nesta figura, o espectro UV obtido após o uso somente do ultra-som para a degradação do composto. Sabe-se que a radiação aplicada a soluções aquosas gera uma grande quantidade de radicais hidroxila pela própria sonólise da água.

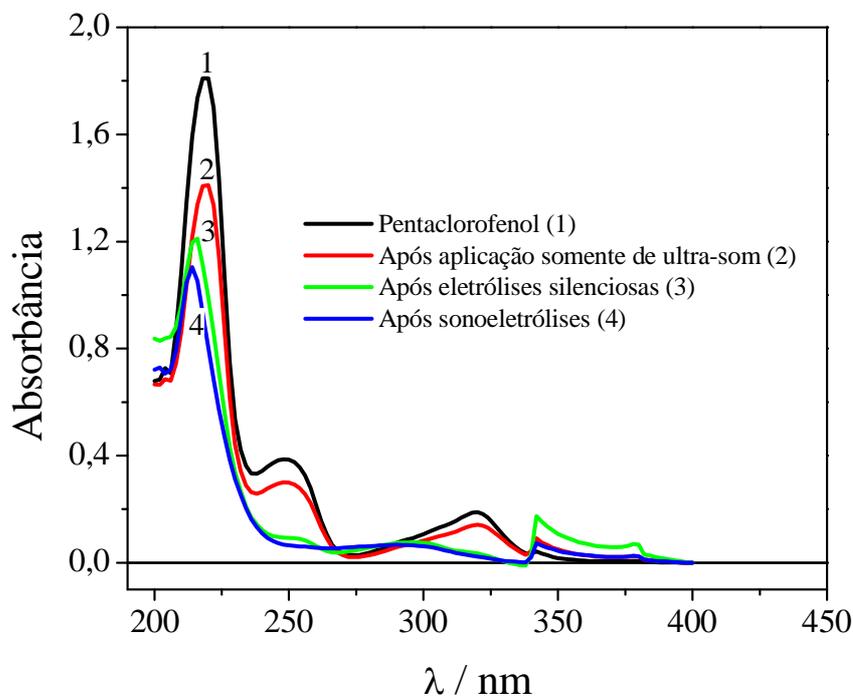


Figura 40: Espectros UV para o PCF a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (1), após aplicação somente do ultra-som (2) e após as eletrólises na ausência (3) e na presença (4) do ultra-som.

Em uma etapa seguinte, foram construídas curvas de decaimento da concentração normalizada ($[\text{PCF}]_t/[\text{PCF}]_0$) do pesticida em função do tempo de degradação na ausência e na presença do ultra-som considerando todas as bandas do espectro. As curvas que representam o decaimento, por exemplo, da Banda III do espectro, estão apresentadas na Figura 41.

De acordo com os espectros mostrados na Figura 40 e com as curvas de decaimento obtidas, observou-se diferentes níveis de decaimento de cada banda do espectro do PCF após a aplicação dos procedimentos de degradação, como mostra a Tabela 10.

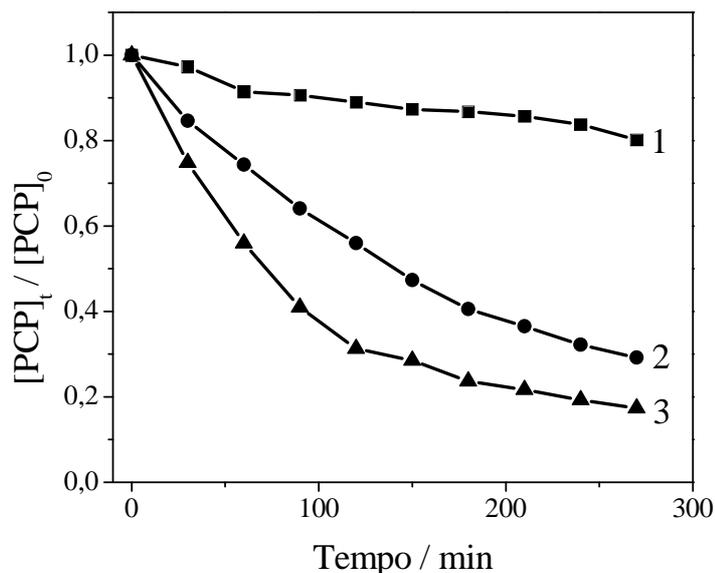


Figura 41: Variações da concentração normalizada do PCF em função do tempo de degradação: aplicação somente do ultra-som (1) e eletrólises a 3,0 V na ausência (2) e na presença (3) do ultra-som. Condições: $[PCF]_0$: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,5; Ultra-som: $A = 20 \%$ (1 e 3), $d = 7 \text{ mm}$ (3).

Tabela 10: Porcentagens de degradação do PCF obtidas pelos diferentes níveis de decaimento das bandas do espectro UV do PCF após aplicação somente do ultra-som e eletrólises a 3,0 V vs. Ag/AgCl.

Procedimentos	Porcentagens de degradação		
	Banda I	Banda II	Banda III
<i>Somente ultra-som</i>	18,1	17,7	19,8
<i>Eletrólises silenciosas</i> ^A	29,3	71,6	70,8
<i>Sonoeletrólises</i> ^B	39,2	80,0	82,6

^A $Q = 128,5 \text{ C}$ e ^B $Q = 190,4 \text{ C}$.

O uso somente do ultra-som gerou níveis poucos significativos de degradação do PCF devido possivelmente à pequena quantidade de radicais hidroxila sonoquimicamente gerados. Os maiores níveis de decaimento das bandas no caso do processo de sono-eletrólises em comparação às eletrólises silenciosas é justificado pelo aumento do transporte de massa, minimização dos efeitos de inativação eletródica e geração simultânea de radicais hidroxila tanto pela radiação quanto pela superfície do DDB.

Apesar dos interessantes níveis de decaimento do pesticida obtidos pelas eletrólises, os resultados evidenciaram que houve uma menor diminuição da Banda I do espectro UV do PCF, para ambos os procedimentos de eletrólises aplicados. Suspeita-se que espécies orgânicas alifáticas ou cíclicas permaneceram no meio reacional após os procedimentos, visto que a banda I do espectro representa espécies etilênicas ($RCH = CHR$).

Diante da capacidade do ultra-som em limpar e/ou ativar a superfície do DDB, um experimento por meio de sonoeletrólise pulsada foi realizado. Este procedimento envolveu uma combinação de eletrólise na presença (30 min) e na ausência (5 min) do ultra-som, propositadamente sem reativações e/ou limpeza da superfície do eletrodo.

O experimento de sonoeletrólise pulsada ($Q = 180,85 C$) é apresentado na Figura 42A. Observou-se pela corrente envolvida no processo, o consecutivo aumento e diminuição do transporte de massa em medidas na presença e na ausência do ultra-som, respectivamente. Na Figura 42B são apresentados os espectros obtidos para o PCF padrão e após a aplicação da sonoeletrólise pulsada. Esse experimento gerou diferentes níveis de decaimento das bandas do espectro UV do PCF: 31,0; 75,1 e 76,3 % para as bandas I, II e III, respectivamente, sendo estes valores, intermediários em relação as eletrólises “silenciosas” e sonoeletrólises.

Esses níveis de decaimento das bandas do espectro do PCF obtidos pela sonoeletrólise pulsada evidenciam que a limpeza e/ou reativações do eletrodo de trabalho realmente são desnecessárias durante o processo de degradação, visto que o bloqueio da superfície eletródica foi minimizado pelo uso do ultra-som. No entanto, similarmente ao observado nos experimentos de eletrólises silenciosas e sonoeletrólises, espécies alifáticas ou cíclicas também permaneceram no meio após a aplicação da sonoeletrólise pulsada, pois a banda I do espectro apresentou uma significativa intensidade.

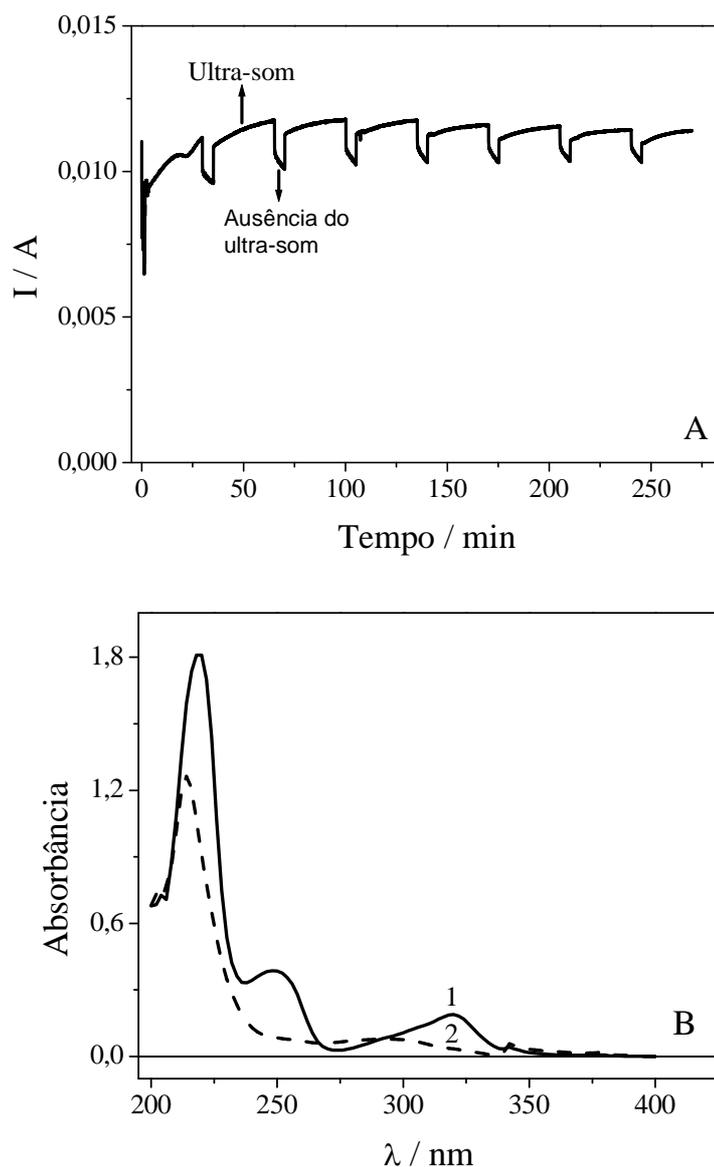


Figura 42: (A) Sonoeletrólise pulsada do PCF a 3,0 V. (B) Espectros UV obtidos para o PCF padrão (1) e após a sonoeletrólise pulsada (2). Condições: $[PCF]_0$: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,1 mol L^{-1} a pH 5,5; Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

4.6. ESTUDOS PRELIMINARES DO USO DO ULTRA-SOM NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBARIL

Para se avaliar o efeito do ultra-som na degradação eletroquímica do carbaril a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso (Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a pH 6,0), foi utilizado o procedimento de sonoelétrólise pulsada a 3,0 V vs. Ag/AgCl. O decaimento da concentração do pesticida foi monitorado por espectroscopia UV-Vis.

4.6.1. Curvas analíticas do carbaril por espectroscopia UV-Vis

Foram obtidos espectros UV e a correspondente curva analítica para o carbaril, num intervalo de concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, como mostra a Figura 43. O espectro para o pesticida apresentou duas bandas, sendo uma mais intensa em 220 nm e outra mais alargada em 280 nm¹⁹². Observou-se que a banda em 220 nm não apresentou um consecutivo aumento de intensidade em toda a faixa de concentrações e que a banda em 280 nm mostrou boa linearidade ($r = 0,9987$), com a equação: $A = 0,00658 [\text{carbaril}] - 0,00367$.

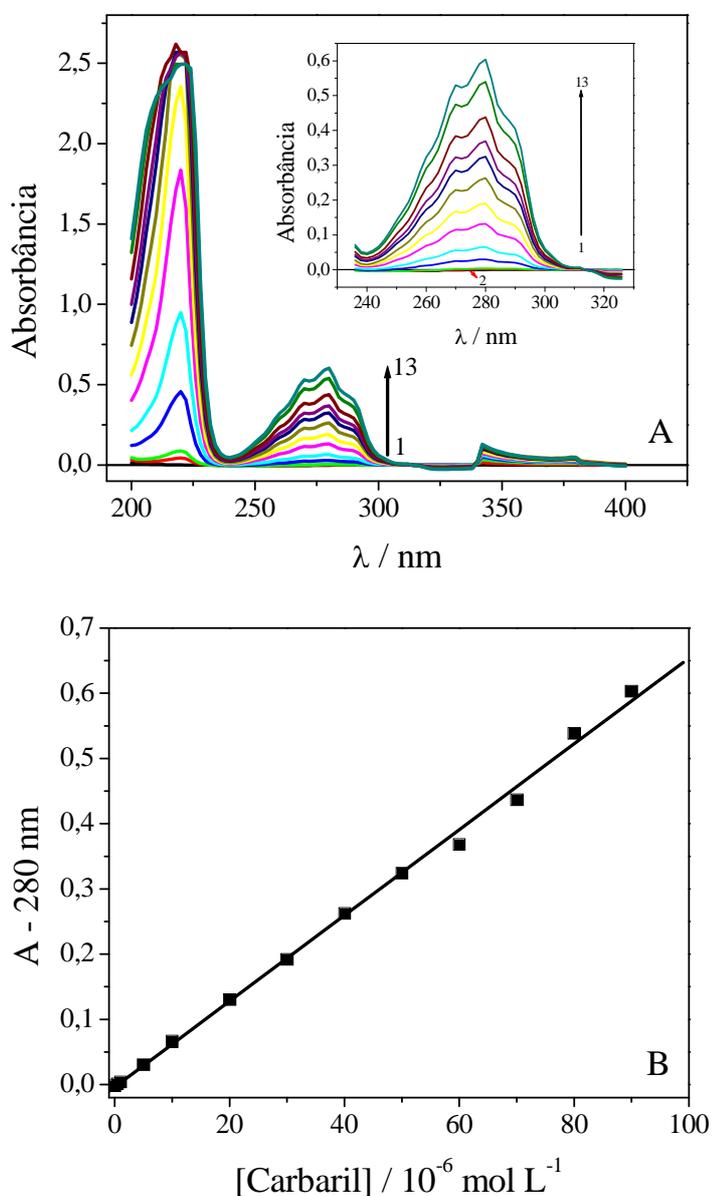


Figura 43: (A) Espectros UV para o carbaril em um intervalo de concentração de 0,0 (1); $5,0 \times 10^{-7}$ (2) a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (13) em meio aquoso (Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹). (B): Curva analítica para a banda em 280 nm.

4.6.2. Sonoeletrólise pulsada a 3,0 V

Similarmente ao caso do PCF, a sonoeletrólise pulsada foi utilizada para a degradação do carbaril ($Q = 193,2 \text{ C}$), sem reativações e/ou limpeza da superfície do eletrodo de diamante, e está apresentada na Figura 44A. Observou-se, pelo valor da corrente envolvida no processo, o consecutivo aumento e diminuição do transporte de massa em medidas na presença e na ausência do ultra-som, respectivamente. Na Figura 44B são apresentados os espectros obtidos para o carbaril padrão e após a aplicação da sonoeletrólise pulsada.

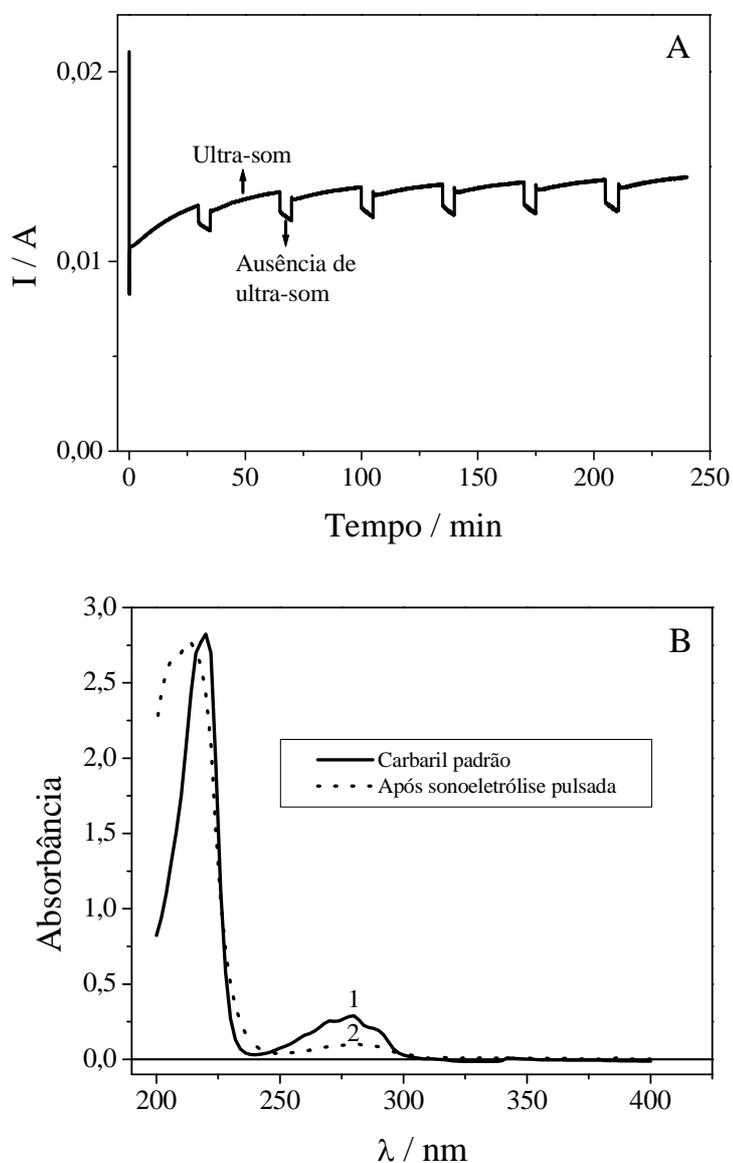


Figura 44: (A) Sonoeletrólise pulsada do carbaril a 3,0 V. (B) Espectros UV obtidos para o carbaril padrão (1) e após a sonoeletrólise pulsada (2). Condições: $[\text{Carbaril}]_0: 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Condições do ultra-som: $d = 7 \text{ mm}$ e $A = 20 \%$.

Os resultados da Figura 44B mostraram que a banda em 220 nm não apresentou mudanças na intensidade após a aplicação da sonoelectrólise pulsada. Além disso, notou-se um leve deslocamento da banda para menores comprimentos de onda. Já para a banda em 280 nm, observou-se um decaimento da intensidade de aproximadamente 63 %. Estes resultados indicam a necessidade de estudos adicionais a respeito do efeito do ultra-som na degradação eletroquímica do carbaril.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, observou-se que as metodologias sonoeletroanalíticas de determinação de MP, 4-NF e carbaril em água pura e nas amostras de alimentos se apresentaram mais sensíveis e rápidas, com excelente precisão e com menores limites de detecção quando comparadas àquelas desenvolvidas na ausência do ultra-som. Além disso, notou-se que esses valores de LD obtidos estão dentro dos LMRs permitidos para esses compostos nas amostras de alimentos estudadas.

Adicionalmente, a utilização da SWV e da sono-SWV sobre o eletrodo de DDB mostrou satisfatórias porcentagens de recuperação para os analitos nas matrizes de alimentos analisadas, indicando a possibilidade da determinação direta do MP e do 4-NF sem pré-tratamentos ou “clean-up” das amostras e indireta do carbaril após um procedimento de extração líquido-líquido. Esses interessantes resultados evidenciaram os efeitos benéficos do ultra-som em tais sistemas eletroquímicos, visto que facilitaram a construção das curvas analíticas, devido à ausência de limpeza intermediária da superfície do eletrodo de diamante.

Com isso, as metodologias sonoeletroanalíticas desenvolvidas neste trabalho surgem como uma alternativa viável para a determinação de resíduos de pesticidas e de seus subprodutos em amostras complexas como os alimentos. Além disso, a determinação sonoeletroquímica de pesticidas e subprodutos evidencia um progresso do uso do ultra-som na eletroanálise de compostos orgânicos, visto que os trabalhos existentes na literatura relatam, em sua grande maioria, a determinação de metais em amostras complexas.

A avaliação dos efeitos favoráveis do uso do ultra-som em conjunto com o eletrodo de diamante foi também realizada, especialmente em estudos da eficiência da degradação eletroquímica do PCF nas regiões de desprendimento de oxigênio (2,0 e 3,0 V). Os efeitos de ativação da superfície eletródica proporcionados pelo ultra-som e a geração simultânea de radicais hidroxila tanto pela radiação quanto pela superfície do DDB contribuíram para

maiores níveis de degradação do pesticida em comparação aos valores obtidos para as eletrólises “silenciosas”.

PERSPECTIVAS FUTURAS

A ANVISA por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos² detectou resíduos de pesticidas organofosforados, tais como, clorpirifós, metamidofós e monocrotofós (Figura 45) em alimentos como alface, morango, tomate, mamão. Além dessa contaminação, resíduos destes compostos podem estar presentes em solos e conseqüentemente em águas devido à lixiviação das plantações dessas culturas agrícolas.

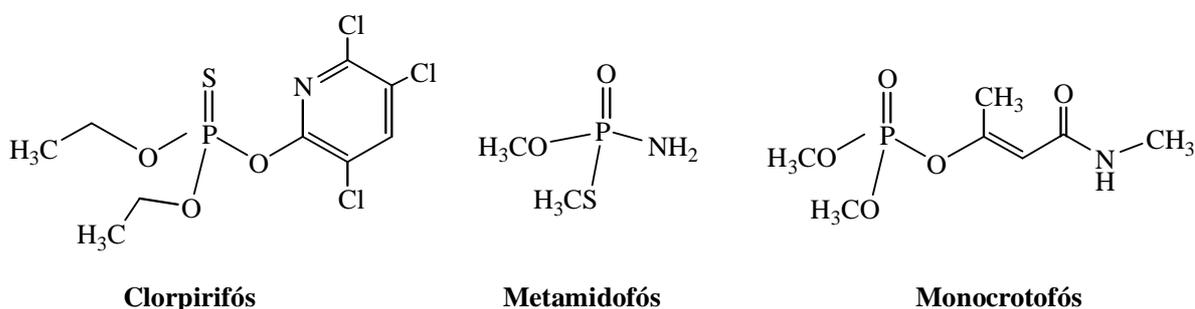


Figura 45: Fórmulas estruturais dos pesticidas organofosforados.

Em vista desse cenário, poderiam se desenvolver metodologias analíticas de determinação destes compostos na ausência e na presença do ultra-som sobre o eletrodo de DDB, explorando a ótima reprodutibilidade das respostas eletroquímicas sobre este eletrodo e os efeitos benéficos proporcionados pelo ultra-som, especialmente a limpeza da superfície eletródica.

Em adição, sugerem-se como trabalhos futuros, a caracterização dos produtos finais das eletrólises do PCF na ausência e na presença do ultra-som assim como poderia se avaliar o efeito do ultra-som na degradação eletroquímica do PCF e do carbaril usando fontes ultrasônicas de altas frequências, visto que essas fontes produzem uma maior quantidade de radicais hidroxila em meio aquoso.

REFERÊNCIAS

1. “BRASIL pode ser o primeiro em defensivos”. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 1 set. 2008.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/resultados PARA.pdf](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/resultados_PARA.pdf)>. Acesso em: 4 set. 2008.
3. PÉREZ-RUIZ, T.; MARTÍNEZ-LOZANO, C.; GARCÍA, M. D. Determination of *N*-methylcarbamate pesticides in environmental samples by an automated solid-phase extraction and liquid chromatographic method based on post-column photolysis and chemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1164, n. 1-2, p. 174–180, 2007.
4. TAKATORI, S.; OKIHASHI, M.; OKAMOTO, Y.; KITAGAWA Y.; KAKIMOTO, S.; MURATA, H.; SUMIMOTO, T.; TANAKA, Y. A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of AOAC International**, v. 91, n. 4, p. 871-883, 2008.
5. HU, Y. X.; YANG, X. M.; WANG, C.; ZHAO, J.; LI, W. N.; WANG. Z. A sensitive determination method for carbendazim and thiabendazole in apples by solid-phase microextraction-high performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Food Additives and Contaminants**, v. 25, n. 3, p. 314-319, 2008.
6. THRIVENI, T.; KUMAR, J. R.; SUJATHA, D.; SREEDHAR, N. Y. Voltammetric determination of the herbicides nitratin and oryzalin in agricultural formulations, vegetables and grape juice samples. **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 1304–1309, 2007.
7. FERNANDEZ, C.; REVIEJO, A. J.; PINGARRON, J. M. Development of graphite-poly(tetrafluoroethylene) composite electrodes - voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, n. 1-3, p. 192-199, 1995.
8. VALDES-RAMIREZ, G.; FOURNIER, D.; RAMIREZ-SILVA, M. T.; MARTY, J. L. Sensitive amperometric biosensor for dichlorovos quantification: application to detection of residues on apple skin. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 741-746, 2008.
9. DU, D.; YE, X.; ZHANG, J. D.; LIU, D. L. Cathodic electrochemical analysis of methyl parathion at bismuth-film-modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4478-4484, 2008.
10. DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; PIRES, R. C. Multiple square wave voltammetry for analytical determination of paraquat in natural water, food, and beverages using microelectrodes. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1200-1207, 2006.

11. INAM, R.; SARIGUL, T.; GULERMAN, E. Z.; UNCU, N. Polarographic determination of herbicide thifensulfuron methyl/application to agrochemical pesticide, soil, and fruit juice. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 86, n. 15, p. 1135–1149, 2006.
12. GARBELLINI G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA L. A. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 123-133, 2008.
13. BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Ultrasound: promoting electroanalysis in difficult real world media. **Analyst**, v. 129, n. 8, p. 678-683, 2004.
14. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D.; MASON, T. J.; WALTON, D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound: mass transport effects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 8, p. 775-784, 1996.
15. ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E. D.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R. N.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.
16. TRABELSI, F.; AIT-LYAZIDI, H.; RATSIMBA, B.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; FABRE, P. L.; BERLAN, J. Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1857-1865, 1996.
17. THE MERCK INDEX. **An Encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. New Jersey: Merck, 1996. 572 p.
18. RASOUL, G. M. A.; SALEM, M. E. A.; MECHAEL, A. A.; HENDY, O. M.; ROHLMAN, D. S.; ISMAIL, A. A. Effects of occupational pesticide exposure on children applying pesticides. **NeuroToxicology**, v. 29, n. 5, p. 833-838, 2008.
19. MEHTA, A.; VERMA, R. S.; SRIVASTAVA, N. Chlorpyrifos-induced DNA damage in rat liver and brain. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 49, n. 6, p. 426-433, 2008.
20. KWONQ, T. C. Organophosphate pesticides: biochemistry and clinical toxicology. **Therapeutic Drug Monitoring**, v. 24, n. 1, 144–149, 2002.
21. KIM, T. S.; KIM, J. K.; CHOI, K.; STENSTROM, M. K.; ZOH, K. D. Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO₂ photocatalysis and photolysis of parathion. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 926-933, 2006.
22. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/consulta/62_2001.htm>. Acesso em: 1 jun. 2008.
23. DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DOS ESTADOS UNIDOS (USDA). Disponível em: <<http://www.mrlatabase.com/results.cfm>>. Acesso em: 10 mai. 2008.

24. PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute for mercury in pesticide analyses? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in pure and natural waters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 573, n. 1, p. 11-18, 2004.
25. GARBELLINI, G. S.; ULIANA, C. V. Toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, p. 29-36, 2007.
26. MWANZA, J.; FINLEY, D.; SPIVEY, C. L.; GRAFF, J. E.; HERR, D. W. Depression of the photic after discharge of flash evoked potentials by physostigmine, carbaryl and propoxur, and the relationship to inhibition of brain cholinesterase. **NeuroToxicology**, v. 29, n. 1, p. 87-100, 2008.
27. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/c03.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2008.
28. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/reavaliacao/penta.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2008.
29. DEL CARLO, M.; MASCINI, M.; PEPE, A.; DILETTI, G.; COMPAGNONE, D. Screening of food samples for carbamate and organophosphate pesticides using an electrochemical bioassay. **Food Chemistry**, v. 84, n. 4, p. 651-656, 2004.
30. DONDOI, M. P.; DANET, A. F.; BUCUR, B.; CHEREGI, M. C. Organophosphorus pesticide determination with a potentiometric biosensor based on acetylcholinesterase. **Revista de Chimie**, v. 56, n. 4, p. 327-330, 2005.
31. PEDROSA, V. A.; CAETANO, J.; MACHADO, S. A. S.; FREIRE, R. S. BERTOTTI, M. Acetylcholinesterase immobilization on 3-mercaptopropionic acid self assembled monolayer for determination of pesticides. **Electroanalysis**, v. 19, n. 13, p. 1415-1420, 2007.
32. PEDROSA, V. A.; CAETANO, J.; MACHADO, S. A. S.; BERTOTTI, M. Determination of parathion and carbaryl pesticides in water and food samples using a self assembled monolayer /acetylcholinesterase electrochemical biosensor. **Sensors**, v. 8, n. 8, p. 4600-4610, 2008.
33. DU, DAN.; CHEN, S. Z.; CAI, J.; ZHANG, A. Electrochemical pesticide sensitivity test using acetylcholinesterase biosensor based on colloidal gold nanoparticle modified sol-gel interface. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 766-772, 2008.
34. DU, D.; CHEN, W. J.; CAI, J.; ZHANG, J.; QU, F. G.; LI, H. B. Development of acetylcholinesterase biosensor based on CdTe quantum dots modified cysteamine self-assembled monolayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 623, n. 1, p. 81-85, 2008.
35. DU, D.; DING, J. W.; CAI, J.; ZHANG, A. Determination of carbaryl pesticide using amperometric acetylcholinesterase sensor formed by electrochemically deposited chitosan. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 58, n. 2, p. 145-150, 2007.

36. DU, D.; WANG, M. H.; CAI, J.; TAO, Y.; TU, H.; ZHANG, A. Immobilization of acetylcholinesterase based on the controllable adsorption of carbon nanotubes onto an alkanethiol monolayer for carbaryl sensing. **Analyst**, v. 133, n. 12, p. 1790-1795, 2008.
37. CAI, J.; DU, D. A disposable sensor based on immobilization of acetylcholinesterase to multiwall carbon nanotube modified screen-printed electrode for determination of carbaryl. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1217-1222, 2008.
38. BUCUR, B.; FOURNIER, D.; DANET, A.; MARTY, J. L. Biosensors based on highly sensitive acetylcholinesterases for enhanced carbamate insecticides detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 562, n. 1, p. 115-121, 2006.
39. LEE, H. S.; KIM, Y. A.; CHUNG, D. H.; LEE, Y. T. Determination of carbamate pesticides by a cholinesterase-based flow injection biosensor. **International Journal of Food Science Technology**, v. 36, n. 3, p. 263-269, 2001.
40. SKLADAL, P.; NUNES, G. S.; YAMANAKA, H.; RIBEIRO, M. L. Detection of carbamate pesticides in vegetable samples using cholinesterase-based biosensors. **Electroanalysis**, v. 9, n. 14, p.1083-1088, 1997.
41. FAN, S.; XIAO, F.; LIU, L.; ZHAO, F.; ZENG, B. Sensitive voltammetric response of methylparathion on single-walled carbon nanotube paste coated electrodes using ionic liquid as binder. **Sensors and Actuators B**, v. 132, n. 1, p. 34-39, 2008.
42. LI, C.; MO, W. Y.; ZHAN, G.; SUN, X. Sensitive determination of methyl-parathion in contaminated water using single-walled carbon nanotube film electrode. **Chemia Analityczna**, v. 53, n. 2, p. 201-214, 2008.
43. LUO, L. Q.; ZOU, X. L.; DING, Y. P.; WU, Q. S. Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 135, n. 1, p. 61-65, 2008.
44. YANG, C. H. Electrochemical determination of 4-nitrophenol using a single-wall carbon nanotube film-coated glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**, v. 148, n. 1-2, p. 87-92, 2004.
45. DU, DAN.; YE, X.; ZHANG, J.; LIU, D. L. Cathodic electrochemical analysis of methyl parathion at bismuth-film-modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 13, p. 4478-4484, 2008.
46. LI, C. Construction of a novel sensor based on electropolymerization of carmine for voltammetric determination of 4-nitrophenol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 5, p. 3271-3277, 2007.
47. EL MHAMMEDI, M.A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: Application in river water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 323-328, 2009.

48. LIMA, P. R.; SANTOS, W. D. R.; GOULART, M. O. F.; TANAKA, A. A.; TANAKA, S. M. C. N.; KUBOTA, L. T. Alternating layers of iron(III) tetra(n-methyl-4-pyridyl)-porphyrin and copper tetrasulfonated phthalocyanine for amperometric detection of 4-nitrophenol in nanomolar levels. **Electroanalysis**, v. 20, n. 21, p. 2333-2339, 2008.
49. LUZ, R. D. S.; DAMOS, F. S.; DE OLIVEIRA, A. B.; BECK, J.; KUBOTA, L. T. Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylene (LiTCNE) modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 64, n. 4, p. 935-942, 2004.
50. HU, S. S.; XU, C. L.; WANG, G. P.; CUI, D. F. Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a sodium montmorillonite-anthraquinone chemically modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 54, n. 1, p. 115-123, 2001.
51. YUNHE, Q. U.; HONG, M.; YINYINWEI, F. X.; GUOYUE, S.; XIAOHUA, L.; LITONG, JIN. Au-TiO₂/Chit modified sensor for electrochemical detection of trace organophosphates insecticides. **Talanta**, v. 76, n. 4, p. 758-762, 2008.
52. DU, D.; YE, X.; ZHANG, J.; ZENG, Y.; TU, H.; ZHANG, A.; LIU, D. Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides based on solid-phase extraction at zirconia nanoparticles modified electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 5, p. 686-690, 2008.
53. LI, C. Y.; WANG, C. F.; WANG, C. H.; HU, S. S. Development of a parathion sensor based on molecularly imprinted nano-TiO₂ self-assembled film electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 117, n. 1, p. 166-171, 2006.
54. CASTANHO, G. M.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S. Electroanalytical procedure for the determination of methylparathion in soil suspensions and its application for sorption studies with brazilian soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 594-600, 2003.
55. NI, Y. N.; QIU P.; KOKOT, S. Simultaneous determination of three organophosphorous pesticides by differential pulse stripping voltammetry and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 516, n. 1-2, p. 7-17, 2004.
56. DOS SANTOS, L. B. O.; MASINI, J. C. Square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry automated by sequential injection analysis - Potentialities and limitations exemplified by the determination of methyl parathion in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 209-216, 2008.
57. SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
58. SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 790-797, 2004.
59. DIAZ, T. G.; CABANILLAS, A. G.; SOTO, M. D.L.; ORTIZ, J. M. Determination of fenthion and fenthion-sulfoxide, in olive oil and in river water, by square-wave adsorptive-stripping voltammetry. **Talanta**, v. 76, n. 4, p. 809-814, 2008.

60. LOPES, I. C.; DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; TANAKA, A. A. Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolytic graphite electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 8, p. 1907-1914, 2007.
61. GARBELLINI, G. S.; PEDROSA, V. A.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Electroanalytical methodologies for the determination of triazine herbicides by square wave voltammetry and deconvolution techniques. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2025-2030, 2007.
62. BARROSO, M. F.; VAZ, M. C. V. F.; SALES, M. G. F.; PAIGA, P. DELERUE-MATOS, C. Electroanalytical study of the pesticide ethiofencarb. **Analytical Letters**, v. 39, n. 12, p. 2387-2403, 2006.
63. PEDROSA, V. A.; MIWA, D.; MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. On the utilization of boron doped diamond electrode as a sensor for parathion and as an anode for electrochemical combustion of parathion. **Electroanalysis**, v. 18, n. 16, p. 1590-1597, 2006.
64. PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 530-535, 2003.
65. CODOGNOTO, L.; TANIMOTO, S. T.; PEDROSA, V. A.; SUFFREDINI, H. B.; MACHADO S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical determination of carbaryl in natural waters on boron doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 18, n. 3, p. 253-258, 2006.
66. RODGERS, J. D.; JEDRAL, W.; BUNCE, N. I. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 9, 1453-1457, 1999.
67. GATTRELL, M.; MACDOUGALL, B. The anodic electrochemistry of pentachlorophenol. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 9, p. 3335-3348, 1999.
68. QUIROZ, M. A.; REYNA, S.; SANCHEZ, J. L. Anodic oxidation of pentachlorophenol at Ti/SnO₂ electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 5, p. 277-282, 2003.
69. WANG, H.; WANG, J. L. Electrochemical degradation of pentachlorophenol using a palladium modified gas-diffusion electrode. **Advances in Chemical Technologies for Water and Wastewater Treatment**, p. 823-831, 2008.
70. CUI, C.; QUAN, X.; YU, H.; HAN, Y.. Electrocatalytic hydrodehalogenation of pentachlorophenol at palladized multiwalled carbon nanotubes electrode. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 80, n. 1-2, 122-128, 2008.
71. QUAN, X.; RUAN, X.; ZHAO, H.; CHEN, S.; ZHAO, Y. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO₂ nanotube film electrode. **Environmental Pollution**, v. 147, n. 2, p. 409-414, 2007.
72. ZHAO, H.; CHEN, Y.; QUAN, X.; RUAN, X. Preparation of Zn-doped TiO₂ nanotubes electrode and its application in pentachlorophenol photoelectrocatalytic degradation. **Chinese Science Bulletin**, v. 52, n. 11, p. 1456-1461, 2007.

73. SU, Y.; CHEN, S.; QUAN, X.; ZHAO, H.; ZHANG, Y. A silicon-doped TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2167-2172, 2008.
74. PÉREZ-LÓPEZ, J. A.; ZAPARDIEL, A.; BERMEJO, E.; ARAUZO, E.; HERNÁNDEZ, L. Electrochemical determination of carbaryl oxidation in natural water and soil samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 350, n. 10-11, p. 620-625, 1994.
75. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3281-3289, 2006.
76. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Study of Photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA[®]) **Journal of Hazardous Materials**, 2009. In press.
77. CODOGNOTO, L.; MACHADO S. A. S.; AVACA, L. A. Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 10, p. 951-957, 2003.
78. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 2001. 833 p.
79. PETRIER, C.; DAVID, B.; LAGUIAN, S. Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: preliminary results. **Chemosphere**, v. 32, n. 9, p. 1709-1718, 1996.
80. NAGATA, Y.; NAKAGAWA, M.; OKUNO, H.; MIZUKOSHI, Y.; YIM, B.; MAEDA, Y. Sonochemical degradation of chlorophenols in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 7, n. 3, p. 115-120, 2000.
81. WEAVERS, L. K.; MALMSTADT, N.; HOFFMANN, M. R. Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 7, p. 1280-1285, 2000.
82. SHEN, Z. Z.; CHENG, J. Z.; WU, S. J. Ultrasonic-induced degradation of pentachlorophenol. **Acta Chimica Sinica**, v. 61, n. 12, p. 2016-2019, 2003.
83. SHEN, Z. Z.; CHENG, J. Z.; WU, S. J. Sonolysis and mineralization of pentachlorophenol by means of varying parameters. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 16, n. 3, p. 431-435, 2004.
84. XU, N.; LU, X. P.; WANG, Y. R. Study on ultrasonic degradation of pentachlorophenol solution. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 20, n. 3, p. 343-347, 2006.
85. ZHANG, W.; QUAN, X.; WANG, J.; ZHANG, Z.; CHEN, S. Rapid and complete dechlorination of PCP in aqueous solution using Ni-Fe nanoparticles under assistance of ultrasound. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 58-64, 2006.

86. DAI, Y.; LI, F.; GE, F.; ZHU, F.; WU, L.; YANG, X. Mechanism of the enhanced degradation of pentachlorophenol by ultrasound in the presence of elemental iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1424-1429, 2006.
87. LUO, T.; AI, Z.; ZHANG, L. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as iron reagent. Sono-Fenton degradation of pentachlorophenol and the mechanism analysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 23, p. 8675-8681, 2008.
88. DECOMPOSIÇÃO sonoquímica de carbaril. Disponível em: <http://cadastrocthidro.ana.gov.br/arquivos/resumo_congresso.pdf>. Acesso em: 26 maio 2009.
89. SUFFREDINI, H. B.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 16-21, 2004.
90. McCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008.
91. PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 2, p. 191-199, 2005.
92. COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 17, p. 1349-1363, 2003.
93. COMPTON, R. G.; MARKEN, F.; GOETING, C. H.; MCKEOWN, R. A. J.; FOORD, J. S.; SCARSBROOK, G.; SUSSMANN, R. S.; WHITEHEAD, A. J. Sonoelectrochemical production of hydrogen peroxide at polished boron-doped diamond electrodes. **Chemical Communications**, v. 18, p. 1961-1962, 1998.
94. GOETING, C. H.; FOORD, J. S.; MARKEN, F.; COMPTON, R. G. Sonoelectrochemistry at tungsten-supported boron-doped CVD diamond electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 824-829, 1999.
95. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.
96. BAREK, J.; FISCHER, J.; NAVRATIL, T.; PECKOVA, K.; YOSYPCHUK, B.; ZIMA, J. Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. **Electroanalysis**, v. 19, n. 19-20, p. 2003-2014, 2007.
97. KRAFT, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, n. 5, p. 355-385, 2007.
98. QUIROZ ALFARO, M. A.; FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; VONG, Y. M. Boron-doped diamond electrode for the wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 227-236, 2006.

99. SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 4021-4026, 2004.
100. SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4612-4619, 2006.
101. MASON, T. J (Ed.). **Sonochemistry**: the uses of ultrasound in chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1990, 157 p.
102. MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELLICI-JUNIOR, M. O efeito do ultrassom em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.
103. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; MARKEN F. Sonoelectrochemical processes: a review. **Electroanalysis**, v. 9, n. 7, p. 509-522, 1997.
104. BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Ultrasonically enhanced voltammetric analysis and applications: an overview. **Electroanalysis**, v. 15, n. 5-6, p. 329-346, 2003.
105. SATERLAY, A. J.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis - an overview. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 367, n. 4, p. 308-313, 2000.
106. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; MARKEN, F.; REBBITT, T. O.; AKKERMANS, R. P.; WALKER, D. N. Dual activation: coupling ultrasound to electrochemistry - an overview. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 19, p. 2919-2927, 1997.
107. KOTRONAROU, A.; MILLIS, G.; HOFFMANN. Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 9, p. 3630-3638, 1991.
108. CAULIER, T. P.; MAECK, M.; REISSE, J. Homogeneous sonochemistry: a study of the induced isomerization of 1,2-dichloroethene under ultrasonic irradiation. **Journal of Organic Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 272-273, 1995.
109. MISIK, V.; KIRSCHENBAUM, L. J.; RIESZ, P. Free radical production by sonolysis of aqueous mixtures of N,N-dimethylformamide: an EPR spin trapping study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 16, p. 5970-5976, 1995.
110. HENGLEIN, D.; HERBURGER, D.; GUTIERREZ, M. Sonochemistry: some factors that determine the ability of a liquid to cavitate in an ultrasonic field. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 1126-1130, 1992.
111. BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Voltammetric exploration and applications of ultrasonic cavitation. **Chemical Physical Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 169-178, 2003.

112. MATYSIK, F. M.; MATYSIK, S.; BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Ultrasound-enhanced anodic stripping voltammetry using perfluorosulfonated ionomer-coated mercury thin-film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 8, p.1651-1656, 1997.
113. AKKERMANS, R. P.; BALL, J. C.; REBBITT, J. O.; MARKEN F.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis: application to the detection of lead in wine. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 23, p. 3443-3449, 1998.
114. BECKETT, E. L.; LAWRENCE, N. S.; TSAI, Y. C.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Bioanalytical utility of sonovoltammetry. **Journal of the Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 26, n. 5-6, p. 995-1001, 2001.
115. ADEWUYI, Y. G.; APPAW, C. Sonochemical oxidation of carbon disulfide in aqueous solutions: reaction kinetics and pathways. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 20, p. 4957-4964, 2002.
116. APPAW, C.; ADEWUYI, Y. G. Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, n. 3, p. 237-249, 2002.
117. LU, Y.; WEAVERS, L. K. Sonochemical desorption and destruction of 4-chlorobiphenyl from synthetic sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 2, p. 232-237, 2002.
118. HUA, I.; HOFFMANN, M. R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 8, p. 2237-2243, 1997.
119. FLINT, E. B.; SUSLICK, K. S. The temperature of cavitation. **Science**, v. 253, n. 5026, p. 1397-1399, 1991.
120. MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing**. Weinheim: Wiley, 2002. 293 p.
121. MAKINO, K.; MOSSOBA, M. M.; RIESZ, P. Chemical effects of ultrasound on aqueous-solutions - formation of hydroxyl radicals and hydrogen-atoms. **Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 1369-1377, 1983.
122. HART, E. J.; HENGLEIN, A. Free-radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 20, p. 4342-4347, 1985.
123. HENGLEIN, A. Sonochemistry - historical developments and modern aspects. **Ultrasonics**, v. 25, n. 1, p. 6-16, 1987.
124. ABDELSALAM, M. E.; BIRKIN, P. R. A study investigating the sonoelectrochemical degradation of an organic compound employing Fenton's reagent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 21, p. 5340-5345, 2002.

125. MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; BATES, D. M. Quantifying sonochemistry - casting some light on a black art. **Ultrasonics**, v. 30, n. 1, p. 40-42, 1992.
126. LORIMER, J. P.; POLLET, B.; PHULL, S. S.; MASON, T. J.; WALTON, D. J.; GEISLER, U. The effect of ultrasonic frequency and intensity upon limiting currents at rotating disc and stationary electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 17, p. 2737-2741, 1996.
127. WALTON, D. J.; PHULL, S. S.; CHYLA, A.; LORIMER, J. P.; BURKE, L. D.; MURPHY, M.; COMPTON R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D. Sonovoltammetry at platinum electrodes: surface phenomena and mass transport processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 12, p. 1083-1090, 1995.
128. YILDIZ, G.; CATALGIL-GIZ, H.; GIZ, A. Effect of ultrasound on electrochemically initiated acrylamide polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 1, p. 83-89, 2002.
129. KOBAYASHI, K.; CHIBA, A.; MINAMI, N. Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions. **Ultrasonics**, v. 38, n. 1-8, p. 676-681, 2000.
130. AGULLO, E.; GONZALEZ-GARCIA, J.; EXPOSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Influence of an ultrasonic field on lead electrodeposition on copper using a fluoroboric bath. **New Journal of Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 95-101, 1999.
131. WALTON, D. J.; PHULL, S. S.; GEISLER, U.; CHYLA, A.; DURHAM, A.; RYLEY, S.; MASON, T. J.; LORIMER, J. P. Sonoelectrochemistry - cyclohexanoate electrooxidation at 38 kHz and 850 kHz insonation frequencies compared. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 6, p. 431-435, 2000.
132. ALKIRE, R. C.; PERUSICH, S. The effect of focused ultrasound on the electrochemical passivity of iron in sulfuric-acid. **Corrosion Science**, v. 23, n. 10, p. 1121-1132, 1983.
133. WEST, C. E. HARCATTLE, J. L.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalytical determination of lead in saliva. **Electroanalysis**, v. 14, n. 21, 1470-1478, 2002.
134. SATERLAY, A. J.; AGRA-GUTIERREZ, C.; TAYLOR, M. P.; MARKEN, F.; COMPTON, R. G. Sono-cathodic stripping voltammetry of lead at a polished boron-doped diamond electrode: Application to the determination of lead in river sediment. **Electroanalysis**, v. 11, n. 15, p. 1083-1088, 1999.
135. SATERLAY, A. J.; FOORD, J. S.; COMPTON, R. G. An ultrasonically facilitated boron-doped diamond voltammetric sensor for analysis of the priority pollutant 4-chlorophenol. **Electroanalysis**, v. 13, n. 13, p. 1065-1070, 2001.
136. VILLAGRÁN, C.; BANKS, C. E.; PITNER, W. R.; HARDACRE, C.; COMPTON, R. G. Electroreduction of N-methylphthalimide in room temperature ionic liquids under insonated and silent conditions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 6, p. 423-428, 2005.

137. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D.; SANDERS, G. H. M.; BOOTH, J. Voltammetry in the presence of ultrasound - sonovoltammetry and surface effects. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 47, p. 12410-12414, 1994.
138. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D. Sonovoltammetry - heterogeneous electron-transfer processes with coupled ultrasonically induced chemical-reaction - the sono-EC reaction. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 12, p. 4211-4214, 1995.
139. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; PAGE, S. D.; REBBITT, T. O. Sonoelectrochemistry - the oxidation of bis(cyclopentadienyl)molybdenum dichloride. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, v. 3, p. 389-393, 1995.
140. LEE, C. W.; COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; WALLER, D. N. Mercury-electroplated platinum-electrodes and microelectrodes for sonoelectrochemistry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 1, p. 59-62, 1995.
141. EKLUND, J. C.; MARKEN F.; WALLER, D. N.; COMPTON, R. G. Voltammetry in the presence of ultrasound: a novel sono-electrode geometry. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 9, p. 1541-1547, 1996.
142. COMPTON, R. G.; EKLUND, J. C.; MARKEN, F.; WALLER, D. N. Electrode processes at the surfaces of sonotrodes. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 2, p. 315-320, 1996.
143. ZHANG, H. H.; COURY JR, L. A. Effects of high-intensity ultrasound on glassy-carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 11, p. 1552-1558, 1993.
144. MARKEN, F.; KUMBHAT, S.; SANDERS, G. H. W.; COMPTON, R. G. Voltammetry in the presence of ultrasound: Surface and solution processes in the sonovoltammetric reduction of nitrobenzene at glassy carbon and gold electrodes. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 414, n. 2, p. 95-105, 1996.
145. COOPER, E. L.; COURY JR, L. A. Mass transport in sonovoltammetry with evidence of hydrodynamic modulation from ultrasound. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 1994-1999, 1998.
146. HOLT, K. B.; DEL CAMPO, J.; FOORD, J. S.; COMPTON, R. G.; MARKEN, F. Sonoelectrochemistry at platinum and boron-doped diamond electrodes: achieving 'fast mass transport' for 'slow diffusers'. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 513, n. 2, p. 94-99, 2001.
147. COMPTON, R. G.; EKLUND J. C.; PAGE, S. D.; MASON, T. J.; WALTON, D. J. Voltammetry in the presence of ultrasound: mass transport effects. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 8, p. 775-784, 1996.
148. CORREIA, A. N.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Ultramicroeletrodos. Parte 1: revisão teórica e perspectivas. **Química Nova**, v. 18, n. 5, p. 475-480, 1995.

149. DAVIS, J., COMPTON, R. G. Sonoelectrochemically enhanced nitrite detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 404, n. 2, p. 241-247, 2000.
150. KRUUSMA, J.; TOMCIK, P.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis in acoustically emulsified media: zinc and cadmium. **Electroanalysis**, v. 16, n. 10, p. 852-859, 2004.
151. KRUUSMA, J.; NEI, L.; HARDCASTLE, J. L.; COMPTON, R. G.; LUST, E.; KEIS, H. Sonoelectroanalysis: anodic stripping voltammetric determination of cadmium in whole human blood. **Electroanalysis**, v. 16, n. 5, p. 399-403, 2004.
152. BLYTHE, A. N.; AKKERMANS, R. P.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis: application to the detection of lead in petrol. **Electroanalysis**, v. 12, n. 1, p. 16-20, 2000.
153. SATERLAY, A. J.; FOORD, J. S.; COMPTON, R. G. Sono-cathodic stripping voltammetry of manganese at a polished boron-doped diamond electrode: application to the determination of manganese in instant tea. **Analytst**, v. 124, n. 12, p. 1791-1796, 1999.
154. GOODWIN, A.; LAWRENCE, A. L.; BANKS, C. E.; WANTZ, F.; OMANOVIC, D.; KOMORSKI-LOVRIC, E.; COMPTON, R. G. On-site monitoring of trace levels of free manganese in sea water via sonoelectroanalysis using a boron-doped diamond electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 533, n. 2, p. 141-145, 2005.
155. HARDCASTLE, J. L.; MURCOTT, G. G.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis: ultrasonically facilitated liberation and determination of copper in whole blood. **Electroanalysis**, v. 12, n. 8, p. 559-563, 2000.
156. BANKS, C. E.; KRUUSMA, J.; HYDE, M. E.; SALIMI, A.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalysis: investigation of bismuth-film-modified glassy carbon electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379, n. 2, p. 277-282, 2004.
157. HARDCASTLE, J. L.; COMPTON, R. G. Sonoelectroanalytical determination of heavy metals in fish gill mucous. **Electroanalysis**, v. 13, n. 2, p. 89-93, 2001.
158. DAVIS, J.; MOORCROFT, M. J.; WILKINS, S. J.; COMPTON, R. G.; CARDOSI, M. F. Electrochemical detection of nitrate at a copper modified electrode under the influence of ultrasound. **Electroanalysis**, v. 12, n. 17, p. 1363-1367, 2000.
159. HARDCASTLE, J. L.; PATERSON, C. J.; COMPTON, R. G. Biphasic sonoelectroanalysis: simultaneous extraction from, and determination of vanillin in food flavoring. **Electroanalysis**, v. 13, n. 11, p. 899-905, 2001.
160. BECKETT, E. L.; LAWRENCE, N. S.; EVANS, R. G.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Sonoelectrochemically enhanced determination of 5-aminosalicylic acid. **Talanta**, v. 54, n. 5, p. 871-878, 2001.

161. AKKERMANS, R. P.; WU, M.; BAIN, C. D.; FIDEL-SUÁREZ, M.; COMPTON, R. G. Electroanalysis of ascorbic acid: a comparative study of laser ablation voltammetry and sonovoltammetry. **Electroanalysis**, v. 10, n. 9, p. 613-620, 1998.
162. AKKERMANS, R. P.; WU, M.; COMPTON, R. G. A comparison between pulsed sonovoltammetry and low power laser activated voltammetry for the electroanalysis of ascorbic acid in a commercial fruit drink. **Electroanalysis**, v. 10, n. 12, p. 814-820, 1998.
163. COMPTON, R. G.; MATYSIK, F. M. Sonovoltammetric behavior of ascorbic acid and dehydroascorbic acid at glassy carbon electrodes: analysis using pulsed sonovoltammetry. **Electroanalysis**, v. 8, n. 3, p. 218-222, 1996.
164. HOLT, K. B.; FORRYAN, C.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S.; MARKEN, F. Anodic activity of boron-doped diamond electrodes in bleaching processes: effects of ultrasound and surface states. **New Journal of Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 698-703, 2003.
165. LEITE, R. H. D.; COGNET, P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 5, p. 767-778, 2002.
166. MACOUNOVA, K.; KLIMA, J.; BERNARD, C.; DEGRAND, C. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 457, n. 1-2, p. 141-147, 1998.
167. LORIMER, J. P.; MASON, T. J.; PLATTES, M.; PHULL, S. S. Dye effluent decolourisation using ultrasonically assisted electrooxidation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 7, n. 4, p. 237-242, 2000.
168. ABRAMOV, V. O.; ABRAMOV, O. V.; GEKHMEN, A. E.; KUZNETSOV, V. M.; PRICE, G. J. Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1,3-dinitrobenzene and 2,4-dinitrotoluene. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, n. 4, p. 303-307, 2006.
169. YASMAN, Y.; BULATOV, V.; GRIDIN, V. V.; AGUR, S.; GALIL, N.; ARMON, R.; SCHECHTER, I. A new sonoelectrochemical method for enhanced detoxification of hydrophilic chloroorganic pollutants in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 6, p. 365-372, 2004.
170. POLLET, B. G.; LORIMER, J. P.; HIHN, J. Y.; PHULL, S. S.; MASON, T. J.; WALTON, D. J. The effect of ultrasound upon the oxidation of thiosulphate on stainless steel and platinum electrodes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 5, p. 267-274, 2002.
171. BANKS, C. E.; LAWRENCE, N. S.; COMPTON, R. G. Sonovoltammetric elucidation of electron transfer rates: the oxidation of dimethyl-*p*-phenylenediamine in aqueous solution. **Electroanalysis**, v. 15, n. 4, p. 243-248, 2003.
172. MARKEN F.; COMPTON R.G. Electrochemistry in the presence of ultrasound: the need for bipotentiostatic control in sonovoltammetric experiments. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 2, p. S131-S134, 1996.

173. MOCAK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (technical report). **Pure & Applied Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997.
174. CAETANO, J.; MACHADO, S. A. S. Determination of carbaryl in tomato “in natura” using an amperometric biosensor based on the inhibition of acetylcholinesterase activity. **Sensors and Actuators B**, v. 129, p. 40-46, 2008.
175. SNYDER, L.R.; KIRKLAND, J. J. **Introduction to modern liquid chromatography**. New York: Wiley, 1979. 863 p.
176. CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G. **Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação**. São Carlos: EdUFSCar, 2001. 77 p.
177. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
178. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. Orlando: Saunders College Publishing, 1998. 836 p.
179. DE SOUZA, D; MACHADO, S. A. S. Study of the electrochemical behavior and sensitive detection of pesticides using microelectrodes allied to square-wave voltammetry. **Electroanalysis**, v. 18, n. 9, p. 862-872, 2006.
180. GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Sonovoltammetric determination of toxic compounds in vegetables and fruits using diamond electrodes. **Food Chemistry**, v. 116, n. 4, p. 1029-1035, 2009.
181. MAISONHAUTE, E.; WHITE, P. C.; COMPTON, R. G. Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 48, p. 12087-12091, 2001.
182. MAISONHAUTE, E.; BROOKES, B. A.; COMPTON, R. G. Surface acoustic cavitation understood via nanosecond electrochemistry. 2. The motion of acoustic bubbles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 12, p. 3166-3172, 2002.
183. DEL CAMPO, F. J.; MELVILLE, J.; HARDCASTLE, J. L.; COMPTON, R. G. Differential pulse and chronoamperometric studies of insonated systems: acoustic streaming and cavitation effects. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 4, p. 666-674, 2001.
184. GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Sonovoltammetric determination of 4-nitrophenol on diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 1095-1099, 2007.

185. ROSA, J. S.; GODOY, R. L. O.; NETO, J. O.; CAMPOS, R. S.; MATTA, V. M.; FREIRE, C. A.; SILVA, A. S.; SOUZA, R. S. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 837-846, 2007.
186. RAO, T. N.; SARADA, B. V.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. Electrochemical detection of carbamate pesticides at conductive diamond electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1578-1583, 2002.
187. GARRIDO, E. M.; LIMA, J. L. F. C.; DELERUE-MATOS, C.; BORGES, F.; SILVA, A. M. S.; BRETT, A. M. O. Electrochemical oxidation of propanil and related N-substituted amides. **Analytica Chimica Acta**, v. 434, n. 1, p. 35-41, 2001.
188. GRANADA, G. G.; ZAMBLAZI, R. C.; MENDONÇA, C. R. B. Abacaxi: produção, mercado e subprodutos. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 405-422, 2004.
189. OREJUELA, E.; SILVA, M. Monitoring some phenoxy-type N-methylcarbamate pesticide residues in fruit juices using high performance liquid chromatography with peroxyoxalate-chemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1007, n. 1-2, p. 197-201, 2003.
190. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1979, 299 p.
191. KAZUNGA, C.; AITKEN, M. D.; GOLD, A. Primary product of the horseradish peroxidase-catalyzed oxidation of pentachlorophenol. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 9, p. 1408-1412, 1999.
192. YOUSEF, Y. A.; EL-KHATIB, F. Photodegradation of carbaryl in acetonitrile solution. **Spectroscopy Letters**, v. 40, n. 4, p. 573-582, 2007.