MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO PARA DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DE METAMIDOFÓS

Rodrigo Pereira Cavalcante[1]; Antonio Rogério Fiorucci[2]; Edemar Benedetti Filho[3], Marcelina Ovelar Solaliendres[3] e Gilberto José de Arruda[3].

UEMS-CInAM – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul – Centro Integrado de Analise e Monitoramento Ambiental, C.Postal 351, CEP 79804-970 Dourados-MS
[1]Bolsista CNPq/UEMS. E-mail: rodrigoquimica14203@yahoo.com.br
[2]Orientador.
[3]Colaborador(a).

RESUMO

O metamidofós é um inseticida organofosforado, muito perigoso à saúde humana e animal. Dessa forma é muito importante a otimização de procedimentos para sua detecção. Em estudos prévios realizados na UEMS, verificou-se ser possível à detecção voltamétrica do pico de oxidação do organofosforado metamidofós usando o eletrodo de pasta de carbono (CPE) não modificado. Contudo, a sensibilidade para a detecção deste pico foi baixa. Por esta razão, o presente trabalho propôs a modificação química do CPE com minerais (bentonita e zeólita) como uma alternativa para aumentar a sensibilidade deste eletrodo para a sua detecção. Os resultados obtidos com a técnica de voltametria cíclica para detecção do pico de oxidação de metamidofós apresentados indicam que a sensibilidade aumenta significamente com a modificação química da pasta com zeólita na concentração de 4% (m/m), com melhor pH de detecção em 5,00. Entre os eletrólitos de suporte de pH 5,00 investigados, a melhor resposta foi obtida para o tampão ácido acético/acetato de sódio. A melhor velocidade de varredura para a detecção do pico com boa resolução foi de $50 mVs^{-1}$. A utilização da técnica de voltametria de onda quadrada não foi vantajosa em relação à de voltametria cíclica na detecção de metamidofós devido a processos faradáicos do eletrólito de suporte.

Palavras chave: inseticida. oxidação eletroquímica. zeólita. bentonita

ABSTRACT

The organophosphate insecticide methamidophos is very dangerous to human and animal health. Thus it is very important the optimization of procedures for their detection. In previous studies carried out in the UEMS, it proved possible to detect the oxidation voltammetric peak of the organophosphate methamidophos using the unmodified carbon paste electrode (CPE). However, the CPE sensitivity for this peak detection was low. For this reason, this paper proposed the chemical modification of the CPE with minerals (bentonite

and zeolite) as an alternative to increase the electrode sensitivity for inscticide detection. The results obtained by the cyclic voltammetry technique for detection of the methamidophos oxidation peak show that the CPE sensitivity increases significantly with the chemical modification of paste with zeolite at a concentration of 4% (w/w), and improved detection at pH 5.00. Among the investigated supporting electrolytes of pH 5.0, the best response was obtained for the acetic acid / sodium acetate buffer. The best scan rate for the detection of the peak with good resolution was $50mVs^{-1}$. The usage of square wave voltammetry technique for the detection of methamidophos was not advantageous in relation to cyclic voltammetry due to faradaic processes of electrolyte support.

Key-words: insecticide. electrochemical oxidation. zeolite. bentonite

1) INTRODUÇÃO

O Metamidofós (O,S-dimetilfosforamidotioato; $C_2H_8NO_2PS$) também conhecido comercialmente como Tamaron, é um pesticida organofosforado (inseticida e acaricida) de largo espectro de ação. Está incluído na classe toxicológica I, é estável entre pH 3 e 8 [1] A Tabela 1 apresenta as características gerais do Metamidofós [2-4].

TABELA 1 - Características Gerais do Metamidofós

Propriedade	Descrição
Massa molecular	141,13 g/mol
Aparência	Cristais incolores
Odor	Odor característico leve, similar de ovos chocos
Ponto de fusão	42-45ºC
Ponto de ebulição	188^{o}C
Solubilidade	Solúvel em água (>200 g L^{-1} a 20^{o}C), etanol e diclorometano.
Toxicologia	Contato cutâneo pode provocar irritação da pele. Facilmente absorvido pela pele e tóxico se absorvido através da pele. Pode ser fatal se deglutido ou inalado. Muito tóxico para seres aquáticos.

Este pesticida é aplicado efetivamente no controle de insetos e pestes, para proteção de diversas culturas, como a soja [5-8]. O metamidofós pode apresentar sérios riscos à saúde dos homens e dos animais [9]. Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, que são sensíveis e seletivos, mas laboriosos e relativamente caros. Alternativamente, houve nas últimas décadas um aumento do emprego das técnicas eletroanalíticas para a análise dos pesticidas [10,11]. Dentre estas técnicas, a voltametria apresenta um maior destaque, devido a sua alta sensibilidade e a possibilidade de se determinar diretamente a concentração de pesticidas em matrizes naturais, sem as etapas prévias de separações [12] e pré-tratamentos da amostra [13]. Estas características tornam as

análises voltamétricas mais simples e mais rápidas de serem executadas que os procedimentos cromatográficos.

Os principais métodos voltamétricos para análise de pesticidas utilizam-se de eletrodos de mercúrio. Do ponto de vista ambiental, há uma tendência dos pesquisadores, principalmente os europeus [14], de se evitar o uso de mercúrio como material de eletrodo devido aos efeitos toxicológicos [15]. Desta forma, o eletrodo de pasta de carbono (CPE) além de ser adequado para detecção de processos de oxidação de uma variedade de substâncias orgânicas [16], também apresenta uma corrente residual extremamente baixa [17], o que favorece determinações com menor limite de detecção.

A base das pastas de carbono é geralmente uma mistura de grafite em pó e um aglutinante não eletrolítico. Outro constituinte na mistura é o modificador. O agente modificador é geralmente uma só substância ou uma mistura de dois modificadores.

No geral, a principal razão de se modificar um eletrodo é a obtenção qualitativamente de um novo sensor com propriedades desejáveis, freqüentemente pré-definidas. A literatura [16] propõe uma classificação de quatro funções possíveis dos modificadores: Captura de espécies preferencialmente desejadas; Mediação das reações do eletrodo através de moléculas imobilizadas; Atuação em processos catalíticos (repostas eletroquímicas catalíticas) e Alteração das características da superfície de um CPE. Entre os modificadores recentemente usados, podem ser encontrados compostos específicos, agentes químicos sofisticados, matrizes e materiais inorgânicos especiais, ou organismos vivos. Esses modificadores podem ser divididos em diferentes grupos: compostos químicos e reagentes analíticos, trocadores iônicos, minerais argilosos (zeólitas e materiais correlatos), sílica e matrizes contendo sílica, substratos de organismos vivos e substâncias húmicas.

A determinação de poluentes utilizando eletrodos modificados com minerais da classe dos alumino-silicatos tem alcançado recentemente importância devido às cavidades disponíveis na estrutura química destes materiais que favorecem a capacidade de acumulação destes poluentes na superfície dos eletrodos modificados [18]. A determinação voltamétrica com redissolução adsortiva de pesticidas e poluentes orgânicos sobre eletrodos modificados com minerais tem sido estudada por muitos pesquisadores [19,20]. Por meio de revisão bibliográfica e consulta a bases eletrônicas, foi verificado que poucos métodos eletroanalíticos/eletroquímicos são voltados a análise ou ao estudo do comportamento eletroquímico de metamidofós. Apenas dois métodos polarográficos são descritos para determinação de metamidofós em amostra de ar [21] e nas plantas de arroz [22], apesar da tendência de se evitar o uso de mercúrio como material de eletrodo devido aos efeitos

toxicológicos [15]. Em estudos recentes realizados na UEMS [23], verificou-se ser possível a detecção do pico de oxidação do inseticida organofosforado Metamidofós usando o eletrodo de pasta de carbono (CPE) não modificado quimicamente. Contudo, a sensibilidade para a detecção deste pico foi baixa. Por esta razão, o presente trabalho propõe a modificação química do CPE com minerais (bentonita e zeólita) como uma alternativa para aumentar a sensibilidade deste eletrodo para a detecção voltamétrica de Metamidofós.

2) METODOLOGIA

2.1. Preparação dos eletrodos de pastas de carbono (CPEs):

2.1.1. Preparo do CPE não modificado utilizando óleo mineral (Fluka).

Para o preparo da pasta de carbono não modificada, pesou-se a massa do grafite (Sigma-Aldrich) e do óleo mineral (Fluka) obedecendo a proporção em massa de 75%:25% entre o grafite e o aglutinante (óleo) como em trabalhos anteriores [24-26]. Preparou-se 3g desta pasta. A pasta resultante foi transferida para um gral com pistilo e foi homogeneizada por 50 minutos. Para o preparo do eletrodo foi utilizada uma seringa devidamente etiquetada e um fio de cobre com suas extremidades desencapadas para contato elétrico. A pasta foi empacotada no corpo do eletrodo (seringa de 1 mL) através da sua ponta por sucessivas inserções até atingir cerca de 0,4 mL do corpo da seringa.

2.1.2. Preparo do CPE não modificada utilizando Tricresilfosfato[27].

Esta pasta foi preparada de forma análoga a anterior, substituindo o óleo mineral por tricresilfosfato. Foi preparado 2g desta pasta.

2.1.3. Preparo do CPE modificada utilizando óleo mineral (Fluka).

As pastas de carbono modificadas foram preparadas de forma análoga a da pasta não modificada, porém mantendo-se fixa a contribuição do aglutinante (óleo). A composição das pastas modificadas foi 25% (m/m) de óleo mineral, 68-74% (m/m) de grafite e 1-7% do modificador Bentonita (Sigma-Aldrich) ou Zeólita (Fluka), sendo que a soma da porcentagem (m/m) de grafite e do modificador foi de 75%. Foram preparadas 2g de cada pasta modificada.

2.2. Preparação das soluções usadas como eletrólitos de suporte.

2.2.1. Preparo das Soluções Tampão Britton-Robinson (BR).

As soluções tampão BR foram preparadas de acordo com procedimentos descritos por Perrin e Dempsey [34]. O preparo das soluções tampão Britton-Robinson (uma solução tampão formada pela mistura das soluções de ácido bórico, acético e orto-fosfórico com ajuste de pH com solução de hidróxido de sódio), foi feito com a mistura de volumes idênticos de cada ácido com a concentração de 0,2 mol L^{-1} variando no volume de hidróxido de sódio 0,2

mol L^{-1} dependendo do pH desejado. Isto foi obtido através de sucessivos testes com pequenas quantidades em microescala já determinados anteriormente [23].

2.2.2. Preparo das Soluções Tampão: Ácido Cítrico/Citrato de Sódio, Ácido Acético/ Acetato de Sódio e Ácido Cítrico/Fosfato de Sódio Bibásico.

Foi preparado soluções de ácido cítrico 0,1 mol L^{-1}, citrato de sódio 0,1 mol L^{-1}, ácido acético 0,2 mol L^{-1}, acetato de sódio 0,2 mol L^{-1} e fosfato de sódio bibásico 0,2 mol L^{-1}. Para preparar as soluções tampão a partir das soluções citadas foram utilizados os procedimentos descritos por Perrin e Dempsey [34].

Tampão Ácido Cítrico/Citrato de Sódio: em um balão volumétrico de 1000 mL adicionou-se 205 mL de ácido cítrico 0,1 mol L^{-1}, 295 mL de citrato de sódio 0,1 mol L^{-1} e completou-se com água bidestilada até o menisco.

Tampão Ácido Acético/ Acetato de Sódio: em um balão volumétrico de 1000 mL adicionou-se 148 mL de ácido acético 0,2 mol L^{-1}, 352 mL de acetato de sódio 0,2 mol L^{-1} e completou-se com água bidestilada até o menisco.

Tampão Ácido Cítrico/Fosfato de Sódio Bibásico anidro: em um balão volumétrico de 1000mL adicionou-se 490 mL de ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} e 510 mL de fosfato de sódio bibásico anidro 0,2 mol L^{-1}.

2.3. Preparo das soluções de Metamidofós:

Foram preparadas soluções estoque de metamidofós na concentração de 24g/L, a partir da diluição da formulação comercial (TAMARON BR, BAYER) com concentração de 600g/L. Foram preparadas diluindo 1,00mL da formulação a 25,00 mL com solução tampão Britton Robinson (BR) de pH 2,00 a 10,00 ou com soluções tampão de pH 5,00 das seguintes composições: Ácido Cítrico/Citrato de Sódio, solução tampão Ácido Acético/ Acetato de Sódio e Ácido Cítrico/Fosfato de Sódio Bibásico dependendo do estudo desejado.

2.4. Medidas Voltamétricas

Nas medidas voltamétricas, foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 (Eco Chemie) interfaciado a um microcomputador que dispõe do programa AUTOLAB SOFTWARE ECOCHEMIE versão 4.9 para controle do potenciostato, aquisição e tratamento dos dados. A cela eletroquímica de três eletrodos utilizada nas medidas é composta de contra-eletrodo de lâmina retangular de platina (Metrohm AG 9101 Herisau 8.109.1046), eletrodo de referência Ag/AgCl,KCl 3 M (Metrohm AG 9101 Herisau 8.109.1156) e o CPE como eletrodo de trabalho.

2.4.1. Medidas voltamétricas utilizando a técnica de voltametria cíclica(CV).

Todos os estudos foram realizados registrando duas varreduras sucessivas para a solução do eletrólito (50 mL do eletrólito contidos na célula). Posteriormente, foi feita adição de 1 mL

da solução estoque de metamidofós a solução do eletrólito, e também registradas duas varreduras sucessivas. A solução de eletrólito utilizada variou dependendo do estudo realizado. Foram feitas réplicas (n=6-9). Antes da primeira varredura no eletrólito, renovou-se a superfície do eletrodo de trabalho.

2.4.1.1. Estudo da influência do tipo de modificador e da composição da pasta modificada.

Estes estudos foram realizados em condições anteriormente otimizadas: do eletrólito de suporte (BR) de pH 5,00, velocidade de varredura de 50mV/s, intervalo de potencial de -0,100 a +0,300 V vs. Ag/AgClKCl 3M, tempo de equilíbrio de 15s e concentração da solução estoque de metamidofós de 24,0g/L [23]. Foram efetuadas medidas voltamétricas utilizando os CPEs modificados com zeólita (1-7%m/m) e bentonita (1-6%m/m), e com CPE não modificado para comparação.

2.4.1.2. Estudo do efeito do pH do eletrólito de suporte.

Utilizando o CPE modificado com zeólita 4% foi estudada a influência do pH do eletrólito de suporte com as mesmas condições otimizadas anteriormente [23]. O intervalo de pH de estudo foi de 2 a 10 que corresponde à faixa de pH em que o metamidofós é estável (pH 3-8) em solução aquosa [3].

2.4.1.3. Estudo do efeito do eletrólito de suporte.

Utilizando o CPE modificado com zeólita 4%, e os parâmetros otimizados anteriormente [23], verificou-se a influência de diferentes eletrólitos de suporte de pH 5,00 (ácido cítrico/citrato de sódio; ácido acético/ acetato de sódio; ácido cítrico/ fosfato de sódio bibásico e BR). Primeiramente efetuou-se medidas com cada eletrólito estudado e também com adição do metamidofós a solução de cada eletrólito de suporte.

2.4.1.4. Estudo do efeito da velocidade de varredura.

Utilizando todos os parâmetros determinados anteriormente [23], CPE 4% zeólita, eletrólito de suporte tampão ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00; variou-se a velocidades de varredura entre 10 a 200 mVs^{-1}. Neste estudo, foi utilizado um intervalo de potencial de trabalho de -0,100 a +0,400V vs. Ag/AgCl/KCl, 3M.

2.4.2. Medidas voltamétricas utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.

Todos os estudos foram efetuados adicionando 50 mL do eletrólito tampão ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00 na cela, posteriormente, foi feita adição de 1 mL da solução estoque de metamidofós 24g/L de formulação comercial. Foram feitas réplicas para cada estudo realizado (n=7). Antes da primeira varredura no eletrólito, renovou-se a superfície do eletrodo de trabalho. Nestes estudos com SWV utilizou-se o CPE modificado com zeólita 4% (m/m) preparado com óleo mineral e intervalo de potencial de trabalho: -0,100 a +0,400 V

vs Ag/AgCl,KCl 3M . Para testes utilizou-se também o CPE não modificado preparado com aglutinante tricresilfosfato.

2.4.2.1. Estudos iniciais

Para verificar o perfil do voltamograma de metamidofós na SWV, efetuou-se medidas voltamétricas utilizando os seguintes parâmetros instrumentais: tempo de equilíbrio 15s, intervalo de potencial de trabalho de -0,100 a +0,400 V, freqüência (***f***)= 8 Hz, altura de degrau (**ΔE**)= 4,95 mV e amplitude (***a***)= 25,05 mV.

2.4.2.2. Otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada.

O estudo da influência dos parâmetros de aplicação da onda quadrada foi realizado variando o valor de um único parâmetro em cada conjunto de experimentos. Neste estudo não efetuou a varredura do eletrólito de suporte antes da adição da solução estoque de metamidofós. Os parâmetros otimizados foram: freqüência (*f*), altura de degrau (ΔE) e a amplitude (*a*). A tabela 2.1 resume o estudo realizado nesta etapa.

TABELA 2.1 – Descrição do estudo dos parâmetros de aplicação da onda quadrada

Parâmetro	**Condições fixadas**	**Faixa de variação**
Altura de degrau (ΔE)	*f*= 8 Hz; *a*= 25,05mV e t_{eq} = 15s	1,05-4,95 mV
Amplitude(*a*)	*f*= 8 Hz; ΔE= 1,05 mV e t_{eq} = 15s	10,05-34,95 mV
Freqüência(*f*)	ΔE= 1,05mV; *a*= 19,95mV e t_{eq} = 15s	8, 50e 80 Hz

2.4.2.3. Testes com voltametria de onda quadrada (SWV)

Devido o aumento de intensidade da onda referente ao eletrólito de suporte na técnica de SWV, foi efetuada uma série de testes, para encontrar uma separação ou eliminação da onda do eletrólito em relação ao pico do metamidofós. Foram registrados voltamogramas para a solução de eletrólito e após a adição da solução estoque de metamidofós. Estes testes foram efetuados com os parâmetros de onda quadrada otimizados anteriormente: **ΔE**= 1,05 mV**,** ***a***=19,95 mV ***f***= 8 Hz e tempo de equilíbrio de 15s.

2.4.2.3.1 Testes utilizando microeletrodo de fibra de carbono como eletrodo de trabalho.

Foi realizado medidas voltamétricas utilizando um microeletrodo de fibra de carbono como eletrodo de trabalho de diâmetro de 9,673±0,181µm. Adicionou-se 20 mL do eletrólito na cela, efetuou-se uma varredura, em seguida adicionou-se 400µL da solução estoque de metamidofós e outra varredura foi registrada.

2.4.2.3.2. Teste com pré-tratamento eletroquímico[28] .

O pré-tratamento foi realizado com o eletrodo não modificado quimicamente imerso na solução do eletrólito pela aplicação de potencial anódico de +1,75 V por 5 minutos e potencial catódico de -1,20V por 10 segundos. Após o pré-tratamento eletroquímico registrou-se medidas voltamétricas para solução do eletrólito e de metamidofós na técnica de SWV.

2.4.2.3.3. Teste com CPE não modificado preparado com Tricresilfosfato.

Realizou-se medidas voltamétricas utilizando como eletrodo de trabalho CPE não modificado preparado com o aglutinante Tricresilfosfato em vez do óleo mineral.

3) RESULTADOS

3.1. Estudos com a técnica de voltametria cíclica linear (CV)

3.1.1 Estudo da influência do tipo de modificador e da composição da pasta modificada.

Verifica-se através dos dados da Tabela 3.1 e Figura 3.1a que com modificador bentonita, a composição que resultou em maior sensibilidade (maior corrente média de pico) menor largura de pico e maior resolução de pico (razão entre a corrente de pico e largura de meio pico) foi na composição de 2% (m/m). Com esta composição obteve-se um incremento de pico de 215,58% em comparação ao CPE não modificado.

Pode se verificar que no modificador zeólita através do valor médio de corrente de pico descritos na tabela 3.1 e observado na figura 3.1b, a composição que apresentou uma maior sensibilidade (maior corrente média de pico) e melhor resolução de pico foi na composição de 4% (m/m). Nesta composição, obteve-se um incremento de pico de 821,14% em comparação ao CPE não modificado.

TABELA 3.1 – Valores médios e desvios padrão (n=6) das correntes de pico, potenciais de pico, largura de meio pico, das diferenças entre o potencial de pico e o potencial de meio pico para voltamogramas de soluções metamidofós 0,471g/L registrados com CPEs de diferentes composições.

modificador	**%**	**I_p/µA**	**E_p/V**	**$W_{1/2}$/V**	**E_p-$E_{p/2}$ (mV)**	**$I_p/W_{1/2}$ (µA/V)**
ausente	0	0,0466±0,0359	0,1616±0,0115	0,1102±0,0129	66,85±4,77	0,4234
bentonita	1	0,0324±0,0098	0,1633±0,0086	0,1007±0,0082	62,45±6,99	0,3217
	2	0,1006±0,0192	0,1546±0,0217	0,0928±0,0055	59,10±3,77	1,0841
	3	0,0141±0,007	0,1539±0,0044	0,1274±0,0097	81,33±12,17	0,1107
	4	0,0213±0,0019	0,1394±0,0150	0,1307±0,0173	83,82±19,84	0,1633
	5	0,0488±0,0092	0,1730±0,0048	0,1089±0,0063	64,07±2,34	0,4477
	6	0,0501±0,0144	0,1695±0,0076	0,1099±0,0176	65,32±9,59	0,4554
zeólita	1	0,0849±0,0282	0,1747±0,0089	0,0951±0,0134	54,22±8,1	0,8933
	2	0,2036±0,0490	0,1688±0,0030	0,1045±0,0022	60,9±2,31	1,9481
	3	0,2552±0,0591	0,1838±0,0065	0,1066±0,0112	62,77±6,93	2,3946
	4	0,3831±0,0421	0,1742±0,0023	0,1043±0,0015	61,25±2,15	3,6716
	5	0,2054±0,0366	0,1701±0,0016	0,1074±0,0045	60,92±3,92	1,9122
	6	0,1850±0,0308	0,1720±0,0044	0,0976±0,0039	57,22±3,8	1,8955
	7	0,12670±0,0361	0,1911±0,0103	0,0848±0,0289	56,62±8,16	1,4970

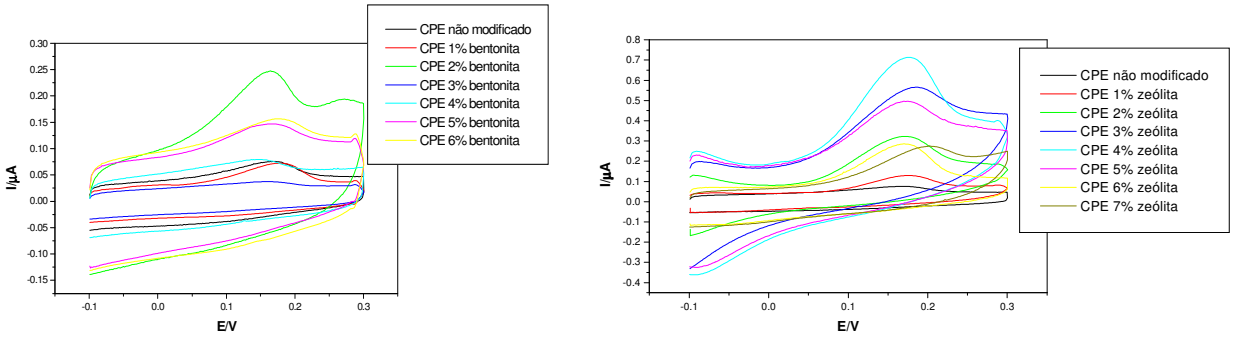


Figura 3.1 - Voltamogramas cíclicos de Metamidofós 0,471g/L registrados no eletrólito de suporte BR de pH 5,00 **a)** CPEs não modificado e modificados com bentonita em diferentes composições. **b)** CPEs não modificado e modificados com zeólita em diferentes composições. Demais condições: t_{eq}=15s, ν =50 mVs^{-1}, intervalo de potencial: -0,100 a +0,300V vs. Ag/AgCl/KCl 3 M.

A Figura 3.2a mostra os voltamogramas registrados para soluções de metamidofós com a melhor composição de cada modificador. Analisando os perfis de cada voltamograma e os dados obtidos ficam evidentes que a sensibilidade é maior para o modificador zeólita com a composição de 4%. A figura 3.2b mostra os voltamogramas para soluções de metamidofós registrados com CPE não modificado e 4% zeólita.

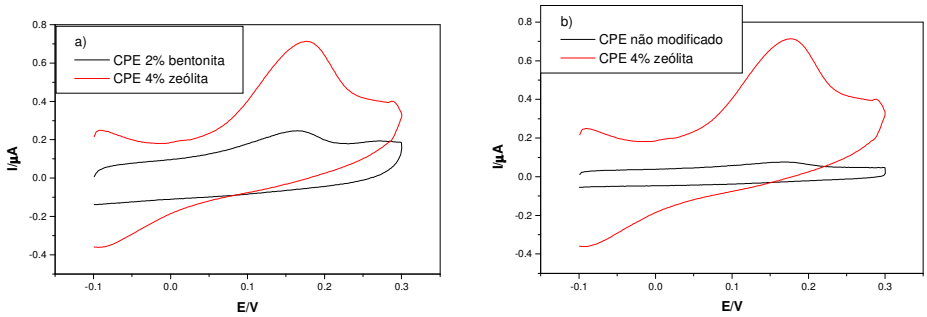


Figura 3.2 - Voltamogramas cíclicos de Metamidofós 0,471g/L registrados no eletrólito de suporte BR de pH 5,00 **a)** com CPE modificado com bentonita 2% e modificado com zeólita 4%. **b)** com CPE não modificado e modificado com zeólita 4%. Demais condições: idênticas as da Figura 3.1.

3.1.2. Estudo do efeito do pH do eletrólito de suporte.

Efetuou-se um estudo para determinar o melhor pH de eletrólito de suporte solução tampão BR com CPE modificado com 4% (m/m) de zeólita. A Tabela 3.2 e Figura 3.3 apresentam os resultados desse estudo. É possível observar um pico de oxidação (ver Figura 3.4) entre +0,05 a +0,250V, fortemente dependente do pH, atribuído à oxidação irreversível do metamidofós.

Pelo critério de $|E_p-E_{p/2}|=47,7/\alpha n$ [29], foi possível calcular o valor do coeficiente de transferência de carga (αn) para o intervalo de pH de 3 a 10: o valor médio de $|E_p-E_{p/2}|$ neste intervalo de pH é 49,10 mV obtendo assim um αn de 0,98.

TABELA 3.2 – Valores médios e desvios padrão (n=6) das correntes de pico, largura de meio pico, diferenças entre o potencial de pico e o potencial de meio pico e resolução de pico para voltamogramas de soluções metamidofós 0,471g/L dissolvidas em eletrólitos de diferentes valores de pH.

pH	I_p/µA	$w_{1/2}$ /V	$E_p-E_{p/2}$(mV)	$I_p/w_{1/2}$ (µA/V)
3	0,08614±0,02742	0,0592±0,01569	34,02±11,77	1,4551
4	0,0993±0,04229	0,07127±0,02327	41,92±16,04	1,3933
5	0,15424±0,04775	0,09965±0,00911	59,28±4,76	1,5478
6	0,12473±0,03138	0,09405±0,00519	58,10±4,54	1,3262
7	0,05355±0,00847	0,08202±0,00233	50,88±2,08	0,6529
8	0,04051±0,02574	0,0897±0,00949	52,95±5,06	0,4516
9	0,04493±0,01832	0,0874±0,0051	52,30±2,05	0,5141
10	0,01451±0,00517	0,07235±0,00506	43,25±2,75	0,2006

A Figura 3.3 apresenta o gráfico de potencial em função do pH de eletrólito de suporte registrado para soluções de metamidofós 0,471g L^{-1} em eletrólito de tampão BR.

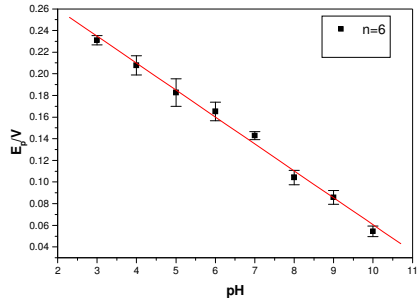


FIGURA 3.3 **-** Dependência do potencial de pico em função do pH do eletrólito de suporte para voltamogramas cíclicos registrados para soluções de Metamidofós 0,471g/L.

Analisando a Tabela 3.2 nota-se que a maior corrente média de pico e melhor resolução são no eletrólito de pH 5,00. Observando a Figura 3.3 obtêm-se uma variação linear do potencial de pico com o pH que pode ser relacionada à equação genérica**: E_p(mV) = a + b.pH**. A reta obtida por regressão linear entre os dados de potencial de pico e o pH do eletrólito é representado pela equação matemática:

E_p(mV) = (309,5±6,64) - (24,9±0,939).pH, com SD = 1,1470, r = - 0,996 e n=8

O número de prótons (P) envolvidos na reação de oxidação do metamidofós pode ser calculado pela expressão:

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta p\mathrm{H}} = -\frac{59P}{\alpha n} \quad .$$

Sendo o termo $\Delta E_p/\Delta pH$ = - 24,9, correspondente ao coeficiente angular obtido por regressão linear do gráfico de E_p *vs* pH, o número de próton (P) foi determinado como 0,41 por molécula de metamidofós, usando no cálculo o valor de αn = 0,98.

A Figura 3.4 apresenta voltamogramas cíclicos de soluções de Metamidofós 0,471g L^{-1} dissolvidas em eletrólitos (tampão BR) de diferentes valores de pH. Verifica-se através dos perfis dos voltamogramas que a resolução do pico é melhor para pH 5,00

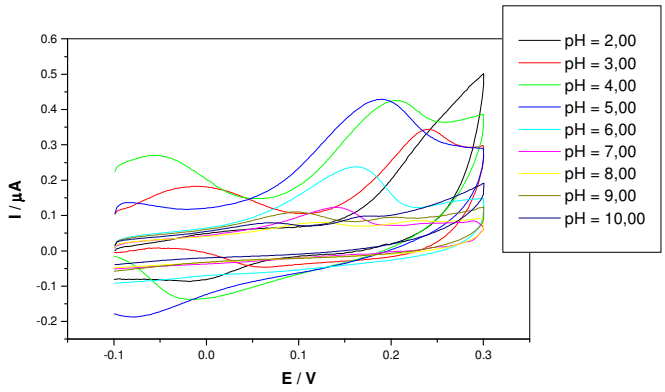


FIGURA 3.4- Voltamogramas cíclicos de soluções de Metamidofós 0,471g/L dissolvidas em eletrólitos tampão BR de diferentes valores de pH obtidos com CPE modificado com zeolita (4%) . Demais condições idênticas as da Figura 3.1.

3.1.3. Estudo da influência do eletrólito de suporte.

Este estudo foi efetuado para encontrar um eletrólito de suporte que não apresentasse processos faradáicos na forma de onda próxima a região de oxidação do metamidofós. A Tabela 5.3 apresenta os resultados desse estudo.

Observa-se que a sensibilidade (maior corrente média de pico) é maior para o eletrólito Britton Robison (BR). No entanto, através da menor intensidade dos processos do eletrólito de suporte, da melhor resolução de pico o melhor eletrólito foi considerado a solução tampão ácido acético/acetato de sódio.

A Figura 3.5a apresenta os voltamogramas de cada eletrólito de suporte estudado. Pela análise dos voltamogramas observa-se que o eletrólito de suporte que apresenta menor sinal na região de oxidação do metamidofós é o tampão ácido acético/acetato de sódio. A Figura 3.5b apresenta o voltamograma de solução de metamidofós 0,471g L^{-1} dissolvida no melhor eletrólito de suporte e também o voltamograma do eletrólito de suporte.

TABELA 3.3 – Valores médios e desvios padrão (n=6) das correntes de pico, potenciais de pico, largura de meio pico, diferenças entre o potencial de pico e o potencial de meio pico, resolução de pico ($I_p/W_{1/2}$) para voltamogramas de soluções metamidofós 0,471g/L em função da composição do eletrólito de suporte

Eletrólito	$I_p/\mu A$	E_p/V	$W_{1/2}/V$	$E_p-E_p/2(V)$	$I_p/W_{1/2}$
ácido acético/ acetato de sódio	0,11638±0,02702	0,2237±0,00707	0,07683±0,0083	0,04615±0,00743	1,5148
ácido cítrico/ fosfato de sódio bibásico	0,06932±0,05215	0,18145±0,00762	0,0661±0,02941	0,03225±0,01838	1,0487
ácido cítrico/ citrato de sódio	0,07165±0,03517	0,18568±0,01021	0,07485±0,02469	0,0395±0,01345	0,9572
Britton-Robinson (BR)	0,15406±0,06664	0,21492±0,01205	0,1038±0,01707	0,06368±0,01134	1.4842

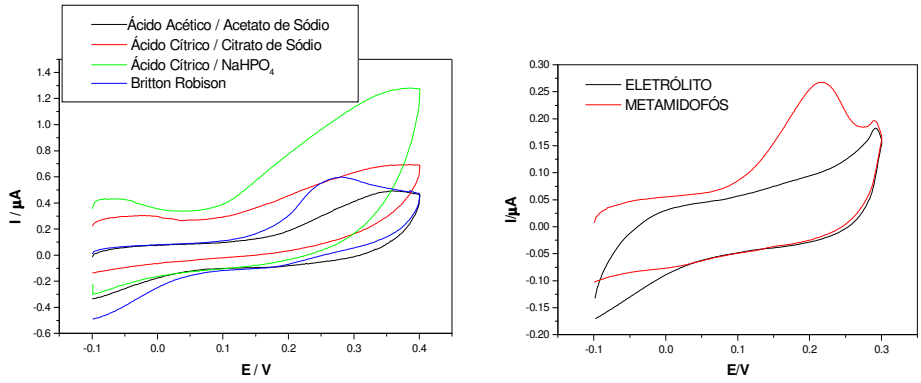


Figura 3.5 - Voltamogramas cíclicos da primeira varredura registrados com CPE modificado com zeólita 4% em: **a)** diferentes eletrólitos de pH 5,00 e **b)** tampão ácido acético/acetato de sódio. Demais condições: t_{eq}=15s, ν =50 mVs^{-1}, intervalo de potencial: -0,100 a +0,400V vs. Ag/AgCl/KCl 3 M.

3.1.4. Estudo do efeito da velocidade de varredura

A Tabela 3.4 mostra os resultados da influência da velocidade de varredura obtidos para a detecção do pico anódico do metamidofós na concentração de 0,471g L^{-1}.

A Figura 3.6a mostra o gráfico da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. A Figura 3.6b mostra o gráfico da dependência do logaritmo da corrente média de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura. Verifica-se uma relação linear até cerca de 50 mVs^{-1} e entre 120 até 200 mVs^{-1} indicando um processo controlado por difusão neste intervalo[30].

Observa-se um deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos com o aumento da velocidade de varredura. Isto constitui-se em um diagnóstico de sistema irreversível. A Figura 3.7 apresenta voltamogramas cíclicos de soluções de metamidofós 0,471g L^{-1}registrados em diferentes valores de velocidade de varredura.

Tabela 3.4 - Valores médios e desvio padrão da corrente, potencial de pico, largura de meio pico, diferenças entre o potencial de pico e o potencial de meio pico, resolução de pico, corrente média de pico sobre a raiz quadrada da velocidade de varredura ($I_p/\nu^{1/2}$(µA / $V^{1/2}$ $s^{-1/2}$) em função da variação de velocidade de varredura, para voltamogramas de soluções de metamidofós 0,471g/L.

ν/Vs^{-1}	I_p/µA	E_p/V	$W_{1/2}$ / V	$I_p/W_{1/2}$ (µA/V)	$I_p/\nu^{1/2}$(µA/ $V^{1/2}$ $s^{-1/2}$)
0,010	0,06082±0,02095	0,20318±0,00516	0,07800±0,00332	0,7797	0,60816
0,020	0,09070±0,02495	0,20092±0,00466	0,08492±0,00382	1,0681	0,64133
0,030	0,12099±0,02793	0,20418±0,0092	0,09450±0,00502	1,2803	0,69855
0,040	0,14425±0,02136	0,22102±0,00359	0,08182±0,00298	1,7630	0,72124
0,050	0,17174±0,0369	0,22432±0,00572	0,08637±0,00771	1,9884	0,76804
0,060	0,17666±0,04399	0,22855±0,00358	0,08067±0,00374	2,1899	0,72122
0,070	0,17101±0,02239	0,22745±0,00622	0,09187±0,00443	1,8614	0,64635
0,080	0,16984±0,03723	0,22403±0,00383	0,08997±0,00464	1,8877	0,60047
0,090	0,17264±0,05542	0,2311±0,015220	0,09055±0,00408	1,9066	0,57547
0,100	0,17238±0,06595	0,23317±0,00699	0,08697±0,00947	1,9821	0,54513
0,120	0,17163±0,05499	0,24787±0,00914	0,08780±0,00746	1,9548	0,49545
0,140	0,19089±0,03092	0,25265±0,00621	0,08785±0,00593	2,1729	0,51017
0,160	0,20746±0,02698	0,24835±0,00420	0,08528±0,00589	2,4327	0,51864
0,180	0,22370±0,03274	0,25702±0,00429	0,07988±0,00675	2,8004	0,52726
0,200	0,23790±0,10621	0,25096±0,00547	0,07490±0,00563	3,1762	0,53196

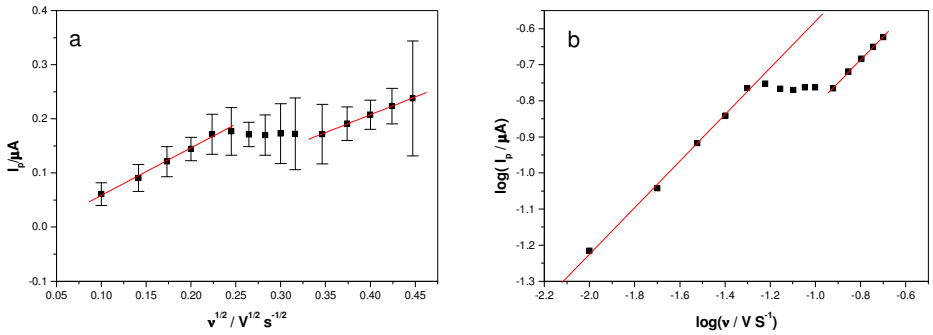


FIGURA 3.6 - Dependência **a)** da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura **b)** do logaritmo da corrente de pico em função do logaritmo da velocidade; registrados para soluções de Metamidofós 0,471g/L.

Através dos valores de corrente média de pico obtido para cada velocidade observados na tabela 3.4 observa-se que a corrente aumenta com o aumento da velocidade. No entanto através do perfil de cada voltamograma da Figura 3.7 observa-se que com o aumento da velocidade há uma perda de resolução, sendo que o valor máximo de $Ip/w_{1/2}$ na velocidade de 60 mV s^{-1}, porém a linha base pós-pico foi melhor para a velocidade de 50 mV s^{-1}. Esta última velocidade parecer conciliar sensibilidade, resolução e uma boa linha de base.

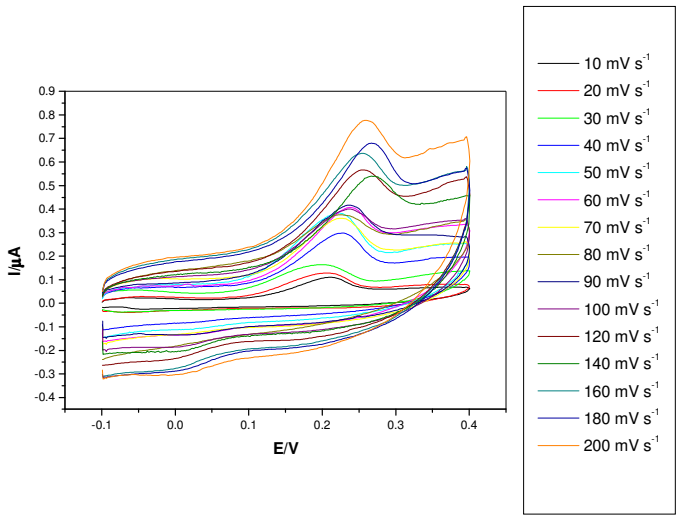


FIGURA 3.7- Voltamogramas cíclicos de soluções de Metamidofós 0,471g/L dissolvidas em eletrólitos tampão ácido acético/acetato de sódio registrados com diferentes valores de velocidade de varredura. Demais condições: idênticas ás da Figura 3.5.

3.2.Estudos com a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV)

3.2.1.Estudos Iniciais

Para verificar o perfil do voltamograma em SWV foram registrados medidas voltamétricas para a solução tampão de ácido acético de pH 5,00 e para soluções de metamidofós no mesmo meio. A Figura 3.8, apresenta esses voltamogramas. Diferentemente, dos voltamogramas cíclicos, nos voltamogramas com SWV visualiza-se processos anódicos na solução do eletrólito. Verifica-se no voltamograma da solução de metamidofós que o processo do eletrólito dificulta a detecção do pico do metamidofós devidos a sobreposição parcial de ambos os processos.

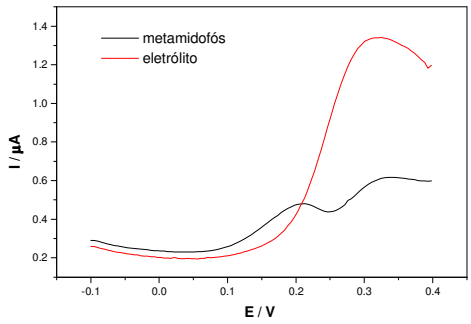


Figura 3.8 - Voltamogramas cíclicos registrados no eletrólito de suporte ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00 (linha vermelha) e em solução de metamidofós 0,471g/L dissolvidas neste eletrólito (linha preta). Demais condições: CPE modificado com zeólita 4%, t_{eq}=15s, *f*= 8 Hz, ΔE= 4,95 mV, *a*= 25,05 mV intervalo de potencial: -0,100 a +0,400V vs. Ag/AgCl/KCl 3 M.

3.2.2. Otimização dos parâmetros de aplicação da onda quadrada

Este estudo foi realizado com o intuito de otimização de condições que visam aumento de sensibilidade e resolução (separação do pico do metamidofós da onda do eletrólito).

3.2.2.1. Estudo da influência da altura de degrau

O estudo indicou que houve uma diminuição da corrente de pico do metamidofós e um aumento da intensidade da onda do eletrólito com o incremento da altura de degrau da onda quadrada (**ΔE**). Verifica-se que o desvio padrão relativo (RSD) da corrente de pico do metamidofós tende a aumentar com o incremento da altura de degrau, indicando uma perda de reprodutibilidade. Esses resultados estão apresentados na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 - Média e desvio padrão para corrente de pico (I_p), potencial de pico (E_p) e largura de meio pico para voltamogramas de soluções de metamidofós 0,471g/L registrados em diferentes alturas de degrau.

ΔE/mV	I_p / µA	E_p / V	$W_{1/2}$ / V	RSD (I_p) /%
1,05	0,03124±0,00750	0,16068±0,00391	0,08096±0,00334	24,01
1,95	0,03168±0,01395	0,17180±0,0083	0,0734±0,00793	44,03
3,00	0,03151±0,02270	0,17596±0,00273	0,07234±0,01174	72,04
4,05	0,02803±0,01090	0,18676±0,00225	0,06922±0,01346	38,89
4,95	0,03033±0,01448	0,19106±0,0074	0,0586±0,01336	47,74

A Figura 3.9 apresenta os voltamogramas de onda quadrada de metamidofós 0,471g L^{-1} registrados em diferentes valores altura de degrau. Verifica-se que com aumento da altura de degrau a um deslocamento do potencial de pico do metamidofós para valores mais positivos, observando menor separação do pico do metamidofós da onda do eletrólito. Tentando conciliar uma boa sensibilidade, boa reprodutibilidade e uma menor intensidade da onda do eletrólito considerou-se com altura de degrau ótima a de 1,05 mV. Através dos dados da Tabela 3.5 e dos perfis dos voltamogramas fica claro que aumentando da altura de degrau há uma diminuição da intensidade do pico do metamidofós e um aumento da onda do eletrólito.

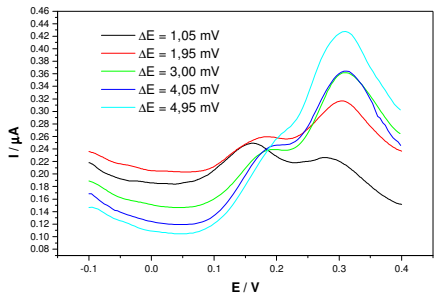


Figura 3.9 **-** Voltamogramas de onda quadrada registrados em soluções de metamidofós 0,471g/L dissolvidas no eletrólito de suporte ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00 registrados com diferentes alturas de degrau.

3.2.2.2. Estudo da influência da amplitude

A Tabela 3.6 apresenta os resultados desse estudo. A Figura 3.10 apresenta os voltamogramas de onda quadrada de metamidofós 0,471g L^{-1} registrados com diferentes valores de amplitude de aplicação da onda quadrada. Constata-se como previsto um aumento da corrente de pico do metamidofós com o aumento da amplitude da onda quadrada. No entanto, verifica-se que a intensidade da onda do eletrólito também aumenta com o incremento da amplitude. Para a amplitude de 19,95 mV, obteve-se uma melhor separação do pico do metamidofós em relação a onda do eletrólito. Tentando conciliar uma boa sensibilidade e separação do pico do metamidofós da onda do eletrólito considerou-se como amplitude ótima a de 19,95 mV.

TABELA 3.6 - Média e desvio padrão (n = 05) para corrente de pico (I_p), potencial de pico (E_p) e largura de meio pico para medidas de voltametria de onda quadrada (SWV) com diferentes amplitudes, para solução de metamidofós 0,471g/L.

***a* / mV**	**I_p / µA**	**E_p / V**	**$w_{1/2}$ / V**
10,05	0,01079±0,00385	0,17754±0,00824	0,06388±0,00563
15,00	0,01613±0,00859	0,17412±0,00359	0,06708±0,00618
19,95	0,01996±0,00993	0,17072±0,00639	0,06858±0,00192
25,05	0,02470±0,00898	0,1626±0,01075	0,06878±0,01167
30,00	0,02869±0,01156	0,16366±0,01155	0,05896±0,00893
34,95	0,03395±0,00953	0,16196±0,00702	0,06494±0,01043

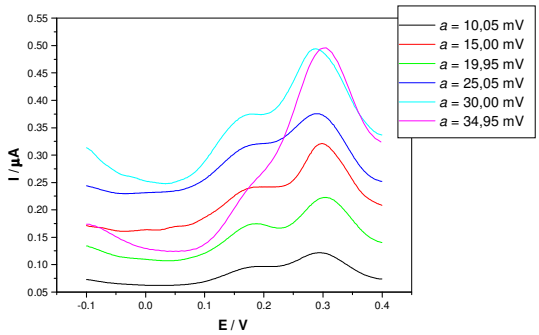


Figura 3.10 – Voltamogramas de onda quadrada registrados com diferentes amplitudes para soluções de metamidofós 0,471g/L dissolvidas no eletrólito de suporte ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00. Demais condições: idênticas às da Figura 3.8.

3.2.2.3. Estudo da influência da freqüência

A Figura 3.11 apresenta os voltamogramas de onda quadrada de metamidofós 0,471g/L registrados com diferentes valores de freqüência de aplicação da onda quadrada. Observa-se que com o incremento da freqüência há uma diminuição do pico do metamidofós e um aumento da onda do eletrólito, sendo inadequado utilizar freqüência de valores maiores. Foi considerada a melhor freqüência de 8Hz que estava sendo utilizada nos estudos anteriores.

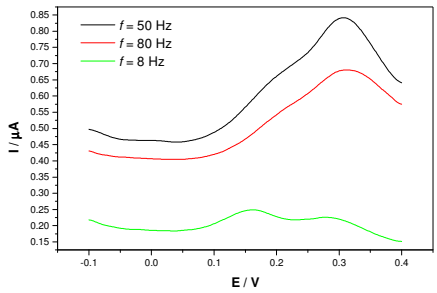


Figura 3.11 – Voltamogramas de onda quadrada registrados com freqüência de 8, 50 e 80Hz para soluções de metamidofós 0,471g/L dissolvidas no eletrólito de suporte ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00 Demais condições: idênticas às da Figura 3.8

3.2.3. Testes em voltametria de onda quadrada (SWV)

Nos estudos anteriores não foi obtido uma boa separação do pico do metamidofós da onda do eletrólito, deste modo foi efetuado uma serie de testes para tentar uma melhor separação ou eliminação dessa onda.

3.2.3.1. Testes utilizando microeletrodo de fibra de carbono como eletrodo de trabalho.

A Figura 3.12 apresenta os voltamogramas desse teste. Observa-se que utilizando microeletrodo obteve uma pior resolução (pico largo e pouca separação) em relação ao CPE com composição de 4% (m/m) em zeólita. A possibilidade de utilizar microeletrodo de fibra de carbono para melhorar a separação dos picos foi descartada.

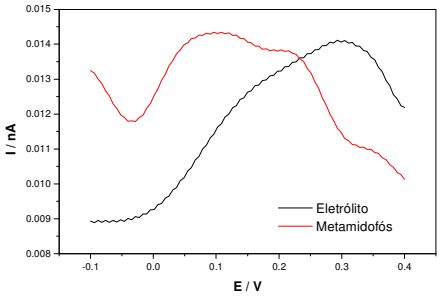


Figura 3.12 – Voltamogramas de onda quadrada para soluções de metamidofós 0,471g/L e do eletrólito ácido acético/acetato de sódio (pH 5,0) registrados com microeletrodo de fibra de carbono. Demais condições: idênticas às da Figura 3.8.

3.2.3.2. Teste com pré-tratamento eletroquímico

A Figura 3.13 mostra os voltamogramas registrados após o pré-tratamento eletroquímico do CPE. Não houve separação do pico do metamidofós da onda do eletrólito, sendo assim inadequado utilizar este pré-tratamento do CPE para este fim.

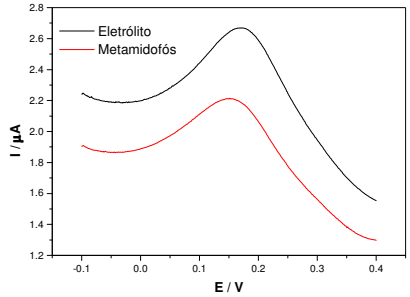


Figura 3.13 – Voltamogramas de onda quadrada do eletrólito de suporte ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00 e da solução de metamidofós 0,471g/L registrados com CPE após pré-tratamento eletroquímico. Demais condições: idênticas às da Figura 3.8.

3.2.3.3. Teste com CPE não modificado preparado com Tricresilfosfato

A Figura 3.14 apresenta os voltamogramas referentes ao eletrólito e a solução de metamidofós. Verifica-se que utilizando CPE com tricresilfosfato como aglutinante não houve distinção e/ou separação do pico do metamidofós da onda do eletrólito**.**

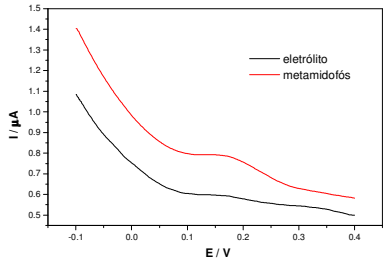


Figura 3.14 – Voltamogramas de onda quadrada para o eletrólito de suporte ácido acético/acetato de sódio de pH 5,00 e para a solução de metamidofós 0,471g/L registrados com CPE não modificado tendo tricresilfosfato como aglutinante. Demais condições: idênticas às da Figura 3.8.

4) DISCUSSÃO

Os estudos descritos neste trabalho deixam evidente que o incremento de sinal do eletrodo de pasta de carbono modificado quimicamente para a detecção de metamidofós é muito dependente da composição da pasta, do pH do eletrólito de suporte e da velocidade de varredura. Os resultados apresentados indicam que houve um aumento significativo de sensibilidade do CPE para a detecção do pico anódico do metamidofós com a modificação química da pasta com zeolita. Os resultados apresentados indicaram um processo irreversível para a oxidação de metamidofós. A utilização da técnica de voltametria de onda quadrada não foi vantajosa em relação à de voltametria cíclica na detecção de metamidofós com o CPE devido ao aumento da interferência de uma onda ou pico existente para o eletrólito de suporte próximo a região do pico de oxidação do metamidofós. Estudos em andamento tem mostrado

a possibilidade de contornar este problema de resolução (separação dos processos do eletrólito e do metamidofós) pela escolha de eletrólitos de características mais adequadas.

5) AGRADECIMENTOS

A FUNDECT pelo apoio financeiro (Proc. 23/200.044/2007) e ao CNPq pela bolsa de RPC.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Lima, F. J. C.; Marques, P. R. B. O.; Nunes, G.S. & Tanaka, S. M. C. N; 2001. Inseticida organofosforado metamidofós: aspectos toxicológicos e analíticos. **Pesticides**: **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente.** v. 11, n. jan./dez., p.17-34.

[2] Sigma-Aldrich. Folha de Dados de Segurança do Produto (MSDS). Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Suite7/Suite/HAHTpage/Suite.HsSigmaAdvancedSearch.formAction. (último acesso em 21/06/2007).

[3] Bayer CropScience, Safety Data Sheet: Tamaron®. Disponível em: http://www.8409store.com/allpubs/TAMARON_12104641.pdf. (último acesso em 21/06/2007).

[4] Tomlin, C.; 1994. **The pesticide manual: A world compendium: incorporating the agrochemicals handbook**. 10th Ed. Farnham: British Crop Protection Council. 1341p.

[5] Hassal, A. K.; 1990. **The biochemistry and uses of pesticides: structure, metabolism, mode of action and uses in crop protection**. 2nd Ed. Weiheim**:** VCH. p. 495-496.

[6] Environmental Protection Agency - EPA. 1989. Washington, DC: Environmental Fate and Effects Division. **Pesticide environmental fate one line summary: methamidophos**. Disponível em: http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/haloxyfop-methylparathion/methamidophos-ext.html. (último acesso em 29/06/2010).

[7] De Almeida, W. F.; 1995. **Relação de substâncias para uso fitossanitário e domissanitário**: **Portarias do Ministério da Agricultura**. São Paulo: ILSI. 716 p.

[8] Brasil. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária 1997. **AGRO FIT 97:** Sistema de produtos fitossanitários. Brasília: Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. Coordenação de Fiscalização de Agrotóxicos.

[9] Evaristo, A. & Batista, G. C.; 2002. Dislodgeable residues of methamidophos in staked tomatoes. **Scientia Agricola** v. 59, n. 3, p.469-473.

[10] Machado, S. A. S; Vaz, C. M. P.; Crestana, S.; Mazo, L. H.; Massaroppi, M. R. C. & Avaca, L. A. 1996. Análise de Pesticidas por Técnicas Eletroanalíticas. In: Simpósio Nacional De Instrumentação Agropecuária. São Carlos, SP. **Anais do I SIAGRO**. São Carlos: EMBRAPA-CNPDIA. p.337-346.

[11] Vaz, C. M. P; Crestana, S.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H. & Avaca, L. A., 1996. Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas. **CNPDIA**, n. 7, p.1-12.

[12] Brett, C. M. A. 2001. Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples. **Pure Appl. Chem**. v.73, n. 12, p. 1969–1977.

[13] Rupp, E.B.; Zuman, P.; Sestakova, I.; Horak; V. 1992. Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.40, n.10, p.2016-2021.

[14] Lawrence, N. S.; Beckett, E. L.; Davis, J. & Compton, R. G.; 2002. Advances in the voltammetric analysis of small biologically relevant compounds. **Analytical Biochemestry**. v.303, n.1, p.1-16.

[15] Micaroni, R. C. D. M.; Bueno, M. I. M. S. & Jardim, W. D.; 2000. Compostos de mercúrio, revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, v.23, n.4, p.487-496.

[16] Svancara, I.; Vytras, K.; Barek, J. & Zima, J. 2001. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.31, n.4, p.311-345.

[17] Mccreery, R. L.; 1991. Carbon Electrodes: Structural Effects on Electron Transfer Kinetics**.** In: Bard, A. J. (org.) **Electroanalytical Chemistry**. A Series of Advances. v. 17. New York: Ed. Marcel Dekker, 221p.

[18] Manisankar, P; Selvanathan, G & Vedhi, C; 2005.Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples. **Applied Clay Science**. v.29, n. 3-4, p.249-257.

[19] Sreedhar, M.;. Madhusudanareddy,T.; Sirisha, K. & Jayaranamareddy,S. 2004. Differencial pulse adsorptive stripping voltammetric determination of dinosed and dinoterb at a modified electrode. **Analytical Sciences**. v.19, n. 4, p.511-5116.

[20] Manisankar, P.; Vedhi, C.; Selvanathan, S; & Prabu,H. G.; 2004. Investigation on the usage of clay modified electrode for the electrochemical determination of some pollutants. **Journal of Environmental Science and Health**. v.39, n.1, p.89-100.

[21] Zhu, X. H. et al. 1998. Oscillopolarographic determination of methamidophos in air. **Lihua Jianyan Huaxue Fence**, v. 34, p. 504-505.

[22] Sun, C.; Wang, P. & Xiang, J.; 1987. Differential pulse cathodic-stripping voltammetric determination of methamidophos residues in rice plants. **Fenxi Huaxue,** v.15, p. 256-258.

[23] Dados não publicados obtidos no desenvolvimento do projeto de pesquisa "1ª Rede de Estudos Eletroquímicos Envolvendo Pesticidas no Estado de Mato Grosso do Sul" pelo pesquisador Prof. Dr. Gilberto José de Arruda, professor do curso de Química da UEMS. Este projeto financiado pela FUNDECT engloba pesquisadores da UFMS e da UEMS (incluindo o orientador desta proposta de projeto de iniciação científica).

[24] Fiorucci, A.R., Nunes, R.S & Cavalheiro, E.T.G. 2002. Vantagens em Sensibilidade e Estabilidade de Resposta do Eletrodo de Pasta de Carbono na Determinação Voltamétrica de Triptofano em Formulações Farmacêuticas usando Voltametria de Onda Quadrada. In: XIII **Simpósio Brasileiro De Eletroquímica e Eletroanalítica**. Araraquara. Livro de Resumos. São Paulo: Editora da UNESP, 2002. p. 303-305.

[25] Fiorucci, A. R. & Cavalheiro, E. T. G.; 2002. The Use of Carbon Paste Electrode in the Direct Voltammetric Determination of Tryptophan in Pharmaceutical Formulations. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 28, n. 5, p. 909-915.

[26] Fiorucci, A. R. & Cavalheiro, E. T. G.; 2000. Determination of Tryptophan in Pharmaceutical Formulations with Bare Carbon Paste Electrode. In: **XI European Conference on Analytical Chemistry**. Lisboa. Book of Abstracts. Division of Analytical Chemistry of Federation of European Chemical Societies. p. P-5.

[27] Svancara, I.; & Vytras, K.; 1993. Voltammetry with carbon paste containing membrane plasticizers used for PVC-based ion-selective electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v.273, n. 1-2, p.195-204.

[28] Ravichandran, K. & Baldwin, P; 1984. Enhanced Voltammetric Response by Electrochemical Pretreatment of Carbon Paste Eletrodes. **Analytical Chemistry**. v. 56, n. 9, p 1744–1747.

[29] Greef, R., Peat, R., Peter, L.M. Pletcher, D. e Robinson, J.; 1985. Instrumental Methods In Electrochemistry. New York: John Willey & Sons, 442p.

[30] Harris, D. C.; 2001. **Análise Química Quantitativa**. 5ª Ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC. 876p.