

Universidade Federal Do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Jennifer Cecília Noronha de Faria

QUANTIFICAÇÃO DE ATRAZINA POR MEIO DE SENSOR ELETROQUÍMICO EM
ÁGUAS NATURAIS

UBERABA

2022

JENNIFFER CECÍLIA NORONHA DE FARIA

QUANTIFICAÇÃO DE ATRAZINA POR MEIO DE SENSOR ELETROQUÍMICO EM
ÁGUAS NATURAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.
Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

UBERABA

2022

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

F234q Faria, Jenniffer Cecília Noronha de
Quantificação de atrazina por meio de sensor eletroquímico em águas
naturais / Jenniffer Cecília Noronha de Faria. -- 2022.
63 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2022
Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

1. Análise eletroquímica. 2. Ouro - Eletrodos. 3. Herbicidas. 4. Vol-
tametria. I. Ferreira, Deusmaque Carneiro. II. Universidade Federal do
Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 544.6:661.162.2

QUANTIFICAÇÃO DE ATRAZINA POR MEIO DE SENSOR ELETROQUÍMICO EM ÁGUAS NATURAIS

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 28 de novembro de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira
Orientador - UFTM

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Membro Titular - UFTM

Prof. Dr. Cláudio Márcio de Castro
Membro Titular - IFTM



Documento assinado eletronicamente por **DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA, Professor do Magistério Superior**, em 28/11/2022, às 17:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 87, de 17 de agosto de 2021](#).



Documento assinado eletronicamente por **GEOFFROY ROGER POINTER MALPASS, Professor do Magistério Superior**, em 28/11/2022, às 17:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 87, de 17 de agosto de 2021](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cláudio Márcio de Castro, Usuário Externo**, em 29/11/2022, às 08:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 87, de 17 de agosto de 2021](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0851816** e o código CRC **BF850488**.

Dedico à meu marido Victor, sempre tão compreensivo e paciente. Essa conquista é nossa e é fruto do seu apoio e incentivo incondicional. Eu te amo mais do que tudo no mundo!

À minha mãe Célia, meu grande exemplo. Obrigada por me ensinar tanto e por ser meu anjo aqui na Terra.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Deusmaque Ferreira, por dividir seu vasto conhecimento, por sempre estar presente, pela paciência, confiança e incentivo inigualável. O senhor é um exemplo de profissional, pai e ser humano, obrigada por tudo! O mundo precisa de mais pessoas como o senhor.

A minha dupla Ana Letícia Abrão, pela incessante parceria em todos os âmbitos possíveis, nas exaustivas jornadas práticas no laboratório, pelos estudos, desabafos e apoio. Você foi essencial e tornou esta jornada mais leve.

Agradecimento especial aos meus familiares e amigos por todo apoio nessa jornada, em especial ao Paulo Faria pelo apoio tecnológico.

A professora Dra. Carina Souza, serei eternamente grata pela sua preciosa orientação no começo do processo.

Aos colegas de turma, M.Sc Tainá Marques Sampaio e M.Sc Marcos Fernandes, pelo apoio, conhecimentos compartilhados, vou levá-los comigo para sempre. E ao M.Sc Gabriel Henrique por toda ajuda em estatística.

Ao prof. Dr. Lucas de Paula pelas valiosas contribuições quanto ao planejamento e execução da pesquisa.

Ao prof. Dr. Geoffroy Malpass, que estava disposto a ajudar sempre que necessário. O senhor não tem ideia do quanto sua ajuda foi fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao prof. Dr. Ricardo Souza, pela disponibilidade e ajuda nas medições no espectro.

A doutoranda Camila Silva, que desde o início prestou auxílio e com grande paciência me ensinou tanto. Obrigada pelos conselhos, instrução e amizade.

Ao prof. Dr. Rogério Gelamo, que disponibilizou seu laboratório, recursos e auxílio quando necessário.

Agradecimento aos integrantes do grupo de pesquisa: Raul César, Nickolas Dimitri, Mateus Lacerda e Geraldo Neto, obrigada por toda ajuda e amizade.

A prof. Dra. Fernanda Quaglio, pela maravilhosa disciplina ministrada que muito contribuiu para a redação desta dissertação.

As secretárias do PPGCTA, Luciana e Viviane e a coordenadora professora Dra. Ana Paula. Vocês foram sensacionais! Agradeço a paciência e excelência prestada nas necessidades.

Agradecimento à FAPEMIG e ao CNPq, que disponibilizaram recursos financeiros para que essa pesquisa pudesse ser realizada.

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: ele também é uma criança enfrentando fenômenos naturais que o impressionam como se fossem contos de fadas.”

Marie Curie

RESUMO

Esta pesquisa apresenta o estudo eletroquímico para aplicação de um eletrodo de ouro (EAu) sem funcionalização de sua superfície a fim de detectar o herbicida atrazina por meio de voltametria de onda quadrada (VOQ) em águas naturais sem preparo da amostra. Existem diversas técnicas que são capazes de realizar análises de agrotóxicos em meios aquosos. Todavia, as mais utilizadas são as técnicas cromatográficas. Não obstante, a complexidade técnica e o custo elevado das análises tornam necessários o estudo e o monitoramento por meio de outras técnicas que consigam transpor as dificuldades dos métodos tradicionais. Foram analisadas amostras de águas superficiais do córrego Lanoso em Uberaba – MG por VOQ, assim como por espectrofotometria UV-Vis para comparação dos resultados e validação do método proposto. Os parâmetros da técnica eletroquímica foram otimizados. Os melhores perfis voltamétricos para quantificação da atrazina foram obtidos em pH 1,8 e apresentou limites de detecção (LD) de $5,33 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de $17,76 \mu\text{mol L}^{-1}$. Foram detectadas concentrações de atrazina nas amostras de águas naturais, mostrando assim a eficiência da utilização do EAU. Desta forma, pode-se concluir que o EAU sem alteração de superfície pode ser empregado para detecção de atrazina em águas naturais, de maneira rápida, prática e de custo deveras inferior aos métodos atualmente utilizados.

Palavras-chave: Determinação eletroanalítica; eletrodo de ouro; herbicida; voltametria de onda quadrada.

ABSTRACT

This research presents the electrochemical study for the application of a gold electrode (EAu) without any alteration of its surface in order to detect the herbicide atrazine by means of square wave voltammetry (SWV) in natural waters without sample preparation. There are several techniques that can perform pesticide analysis in aqueous media. However, the most used are the chromatographic techniques. However, the technical complexity and high cost of the analysis make it necessary to study and monitor through other techniques that can overcome the difficulties of traditional methods. The parameters of the electrochemical technique were optimized. The best voltammetric profiles of atrazine were obtained at pH 1.8 and presented limits of detection (LOD) of $5.33 \mu\text{mol L}^{-1}$ and limit of quantification (LOQ) of $17.76 \mu\text{mol L}^{-1}$. Surface water samples from the Lanoso stream in Uberaba - MG were analyzed by voltammetry, as well as by UV-Vis spectrophotometry to compare the results and validate the proposed method. Atrazine concentrations were detected in natural water samples, thus showing the efficiency of EAu use. In this way, it can be concluded that the EAu without surface alteration can be used for the detection of atrazine in natural waters, in a fast, practical way and at a much lower cost than the methods currently used.

Keywords: Electroanalytical determination; gold electrode; herbicide; square wave voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química da atrazina.....	20
Figura 2 – Principais técnicas eletroquímicas.	26
Figura 3 – Sinal de excitação típico em voltametria cíclica.....	30
Figura 4 – Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.	31
Figura 5 – Célula eletroquímica de três eletrodos.....	35
Figura 6 – Localização da microbacia Lanoso, Uberaba-MG.....	37
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos para verificação de eletroatividade do ECV no branco e em solução de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ em KCl à 0,1 M nas concentrações: 5, 10, 15, 20 e 25 $mmol L^{-1}$, $v = 100 mV s^{-1}$	39
Figura 8 – Voltamogramas cíclicos para verificação de eletroatividade do EAU no branco e em solução de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ em KCl à 0,1 M nas concentrações: 5, 10, 15, 20 e 25 $mmol L^{-1}$, $v = 100 mV s^{-1}$	40
Figura 9 – Resposta eletroquímica em solução de atrazina $370 \mu mol L^{-1}$ por VOQ em EAU e ECV. $f = 60 mV$, $a = 50 mV$, $s = 10 mV$	42
Figura 10 – VOQ em branco (....) e em solução de atrazina $100 \mu mol L^{-1}$ (—). $f = 60 mV$, $a = 80 mV$, $s = 05 mV$	43
Figura 11 – Processo de protonação do anel.	43
Figura 12 – Gráfico do potencial de pico em função do pH. $f = 60 Hz$, $a = 80 mV$, $s = 05 mV$	44
Figura 13 – Estudo de otimização da frequência em VOQ em atrazina $370 \mu mol L^{-1}$. $a = 80 mV$, $s = 05 mV$	46
Figura 14 – Voltamograma da corrente direta (I_d), reversa (I_r) e final (I_f), por onda quadrada em solução de atrazina, pH 2,1. $f = 60 Hz$, $a = 80 mV$, $s = 05 mV$	47
Figura 15 – Voltamogramas de onda quadrada para verificação da alteração do parâmetro incremento na solução atrazina a $370 \mu mol L^{-1}$ em tampão BR (pH 2,0). $f = 90 Hz$, $a = 110 mV$	48
Figura 16 – Estudo da variação do parâmetro amplitude na solução atrazina a $370 \mu mol L^{-1}$ em tampão BR (pH 2,0). $f = 90 Hz$, $s = 05 mV$	49
Figura 17 – Variação da I_p em função da amplitude de pulso. $f = 90 Hz$, $s = 05 mV$	50
Figura 18 – Voltamograma de onda quadrada com diferentes concentrações de atrazina (20, 40, 60, 80 e $100 \mu mol L^{-1}$) em solução tampão BR (pH 1,8) no EAU. $f = 60 Hz$, $a = 80 mV$, $s = 05 mV$	51

Figura 19 – Relação da I_p com concentração de atrazina (20, 40, 60, 80 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$); $f=60$ Hz, $a = 80$ mV, $s = 05$ mV.	52
Figura 20 – Relação da corrente de pico obtida por VOQ com decorrer dos dias; 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $f=60$ Hz, $a = 80$ mV, $s = 05$ mV.	53
Figura 21 – Curva analítica obtida para atrazina em amostras naturais em: A) Espectro UV-Vis, $\lambda=220$ nm e em B) VOQ. $f=60$ Hz, $a = 80$ mV, $s = 05$ mV.....	55
Quadro 1 – Relação entre as correntes e potenciais de pico.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pureza e procedência dos reagentes utilizados.	33
Tabela 2 – Influência do pH no potencial de pico (E_p) para redução de atrazina.	44
Tabela 3 – Valores de corrente e potencial de pico com variação da frequência.	47
Tabela 4 – Intervalos estudados e valores escolhidos	50
Tabela 5 – Concentrações de atrazina e valores médios de I_p	51
Tabela 6 – Comparação dos resultados obtidos para amostras naturais de água. Média dos experimentos realizados em triplicata.	54
Tabela 7 – Recuperação total de atrazina em águas naturais.....	55
Tabela 8 – Comparação do método proposto para determinação de atrazina com métodos relatados anteriormente.....	56

LISTA DE SIGLAS

a – Amplitude do pulso

CG – Cromatografia Gasosa

CG-EM – Cromatografia gasosa com espectrômetro de massa

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

ECV – Eletrodo de Carbono Vítreo

E_{Au} – Eletrodo de Ouro

E_p – Potencial de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

f – Frequência

I_p – Corrente de pico

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

s – Incremento de varredura

VC – Voltametria Cíclica

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

VPD – Voltametria de Pulso Diferencial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA	17
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1 AGROTÓXICOS EM CURSOS D'ÁGUA	18
2.2 ATRAZINA.....	20
2.2.1 Toxicidade	21
2.2.2 Comportamento no ambiente	23
2.2.3 Determinação analítica de atrazina	24
2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	26
2.4 VOLTAMETRIA	27
2.4.1 Eletrodos de Trabalho.....	28
2.4.2 Voltametria Cíclica.....	30
2.4.3 Voltametria de Onda Quadrada	31
3 MATERIAL E METODOLOGIA	33
3.1 REAGENTES	33
3.2 SOLUÇÕES	33
3.2.1 Solução estoque de atrazina.....	33
3.2.2 Eletrólito Suporte	34
3.3 ELETRODOS	34
3.3.1 Eletrodos de Trabalho.....	34
3.3.2 Eletrodo de referência e auxiliar	34

3.4 METODOLOGIA.....	34
3.4.1 Voltametria cíclica.....	36
3.4.2 Voltametria de onda quadrada	36
3.4.3 Espectrofotometria na região do ultravioleta	37
3.5 ANÁLISE EM AMOSTRAS REAIS.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 ESTUDO DA FUNCIONALIDADE DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	39
4.2 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA (VOQ)	41
4.2.1 Estudo do comportamento voltamétrico da atrazina sobre os eletrodos de carbono vítreo e ouro	41
4.2.2 Perfil voltamétrico da atrazina e efeito do pH.....	42
4.2.3 Separação das componentes das correntes e estudo de variação da frequência.....	45
4.2.4 Variação do incremento de varredura	48
4.2.5 Variação da amplitude de pulso.....	49
4.3 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA.....	50
4.3.1 Limite de detecção e limite de quantificação	52
4.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE DA ATRAZINA	53
4.5 DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA EM ÁGUAS NATURAIS	54
5 CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

O grande aumento da densidade populacional nos últimos anos implicou na constante busca de inovações a fim de otimizar a produção agrícola, concomitantemente, com a redução das áreas agricultáveis ao redor do planeta, o Brasil se consolida como um dos grandes fornecedores de alimentos em âmbito global. O agronegócio é uma das atividades econômicas mais importantes para economia do Brasil, movimentando milhões anualmente (TALIARINE; RAMOS; FAVORETTO, 2015). Em 2020 o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e de Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) declarou que no ano de 2019 o país bateu recorde na agricultura, o que poderia justificar o aumento de 47,2% na produção, 20,4% na importação e de 50,4% nas vendas nacionais (BRASIL, 2020).

Existem diversos tipos de agrotóxicos, como pesticidas, fungicidas e herbicidas, mas o que todos possuem em comum é o aumento na utilização com o decorrer dos anos (PRIMEL et al., 2005). A profusa quantidade de lavouras adjacentes à cursos d'água, assim como áreas onde as matas ciliares são extremamente estreitas ou até inexistentes, são fatos alarmantes, dado que a maioria dos agrotóxicos podem facilmente ser carregados e chegar aos cursos d'água por escoamento superficial, além de poderem infiltrar no solo e chegar aos lençóis freáticos. Assim, o constante monitoramento das concentrações de agrotóxicos em rios é uma preocupação importante devido a seu efeito de bioacumulação, alta toxicidade e seu risco de danos à longo prazo, não somente para sua distribuição, mas também a fim de proteger ecossistemas aquáticos (XIANG et al., 2020).

A quantificação de agrotóxicos em águas superficiais é imprescindível, de forma que é possível estudar os efeitos tóxicos desses compostos e assim procurar meios de mitigar e controlar os impactos ambientais negativos. Existem diversas técnicas que são capazes de realizar tais análise. Todavia, as mais utilizadas são as técnicas cromatográficas, que são interessantes devido à possibilidade de efetuar separações, identificar e quantificar as espécies em uma amostra, utilizando detectores diferentes com os limites apropriados. Não obstante, a complexidade técnica e o custo elevado das análises podem muitas vezes inviabilizar o monitoramento, tornando necessários o estudo e o desenvolvimento de outras técnicas que consigam transpor as dificuldades dos métodos tradicionais (POONIA et al., 2022; SVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013).

As técnicas eletroquímicas são alternativas promissoras que conseguem realizar tais medições com processos mais simples, de menor custo, com resposta rápida e possibilidade de realizar análises em tempo real sem a necessidade das etapas de preparo da amostra. Os sensores

eletroquímicos têm seus estudos intensificados e vêm sendo cada vez mais utilizados devido as grandes vantagens que possuem, como a possibilidade de realizar medição diretamente na amostra sem a necessidade de etapas de pré-purificação ou separação, além de tornar possível a análise de amostras ambientais que possuam partículas sólidas dispersas. Leva-se em consideração também o curto tempo de realização das análises, baixo custo de instrumentação e materiais utilizados ao comparar com as técnicas clássicas, baixa sensibilidade à presença de interferentes, entre outros fatores (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020; SILVA et al., 2015).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do estudo foi quantificar o herbicida atrazina em águas naturais sem preparo da amostra nem alteração da superfície do eletrodo de trabalho.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Verificar a eletroatividade dos eletrodos de trabalho (ECV e EAu) por meio do par redox ferro/ferricianeto de potássio.
- Estudar o comportamento eletroquímico da atrazina com ECV e EAu sem alteração de superfície, seguir com o eletrodo que apresentar melhor resposta analítica.
- Otimizar o pH e os parâmetros inerentes da técnica voltametria de onda quadrada.
- Construir a curva analítica, determinar os limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e verificar sua estabilidade.
- Aplicar a metodologia em amostras de águas naturais para quantificação de atrazina e comparar os resultados obtidos com a técnica espectrofotometria Uv-Vis.

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

Existem diversos tipos de agrotóxicos e o que todos possuem em comum é seu aumento na utilização com o decorrer dos anos. Assim, o monitoramento das concentrações de agrotóxicos em rios é uma preocupação importante devido a seu efeito de bioacumulação, alta toxicidade e seu risco de danos à longo prazo tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana, fauna e flora. São detectados em sua maioria por meio de cromatografia líquida e a gás, porém tais técnicas possuem especificidades intrínsecas que muitas vezes podem inviabilizar o monitoramento.

As técnicas eletroquímicas são alternativas promissoras que conseguem realizar tais medições com processos mais simples, de menor custo, com resposta rápida e possibilidade de realizar análises em tempo real sem a necessidade das etapas de preparo da amostra. A literatura apresenta diversos estudos com funcionalizações e modificações das superfícies de eletrodos de trabalho, em especial ao que se trata de EAu, mas são escassos estudos que o aplicam sem alteração, tampouco sua aplicação em diferentes contaminantes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 AGROTÓXICOS EM CURSOS D'ÁGUA

Desde o início do desenvolvimento da produção agrícola, já havia aplicações de agrotóxicos para controle de pragas, proteção dos alimentos e culturas e minimizar os prejuízos nas colheitas (UMAPATHI et al., 2022). Vários desses agrotóxicos foram projetados para permanecer mais tempo no ambiente para alcançar máxima eficácia (VERMA; BHARDWAJ, 2015). Essas aplicações podem resultar em grandes problemas, podendo muitas vezes possuir alta toxicidade, potenciais cancerígenos, mimetizadores de hormônios e trazer outras complicações. Essa preocupação é justificável já que são aplicados em extensas áreas com uso consistente e muitas vezes excessivo (VAID et al., 2023).

Ao serem aplicados nas lavouras, herbicidas, pesticidas e fungicidas, podem facilmente chegar à cursos d'água tanto por meio de escoamento superficial, quanto por drenagem (PRIMEL et al., 2005; ROSTAMI et al., 2021). Nagaraju e Rathnamma (2014) expuseram que a persistência de agrotóxicos nos solos e o transporte à longo prazo na atmosfera, são fatores que contribuem significativamente para a concentração no ecossistema aquático. Os solos recebem a maior parte dos compostos e os resíduos são transportados eventualmente para os corpos de água, logo, a persistência no solo constitui uma ameaça para o meio aquático (ROSTAMI et al., 2021).

Annu et al. (2020) concordam com Silva, Peralba e Mattos (2003) ao destacar a extrema importância e necessidade de maior vigilância das concentrações de agrotóxicos em águas superficiais de rios e córregos, já que, além de abrigarem vida, também muitas vezes são utilizados para abastecimento humano e dessedentação de animais. Ressaltam também que somente o conhecimento do comportamento das moléculas do produto é insuficiente para a investigação ambiental. Sendo necessário investigar a fundo sua toxicidade, a persistência e risco que possam trazer ao ambiente.

Xiang et al. (2020) acentuaram a importância de constante monitoramento da qualidade da água, não somente para sua distribuição, mas também a fim de proteger ecossistemas aquáticos. Além disso, o monitoramento da qualidade da água em águas doces ainda é prioridade para muitos estudos ecológicos, para controle e projetos de restauração.

Os estudos no meio científico a fim de verificarem contaminações por diferentes tipos de agrotóxicos aumentaram, visto que pesquisas realizadas em diversas regiões do mundo

detectaram variadas porcentagens de concentração (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; CHUC et al., 2016; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; ROSTAMI et al., 2021).

A quantificação a fim de monitorar agrotóxicos em águas superficiais é imprescindível, dessa forma é possível estudar os efeitos tóxicos desses compostos e assim procurar meios de mitigar e controlar os impactos ambientais negativos. É imperativo compreender e identificar plenamente os riscos adversos que podem ser acarretados devido a persistência química destes produtos (AHKIN CHIN TAI et al., 2021).

Existem diversas técnicas que são capazes de realizar análise de agrotóxicos, como a espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético. É uma técnica analítica muito utilizada por dispor de maior robustez, custo relativamente baixo e o elevado número de aplicações. Esse procedimento cinge medidas diretas de espécies absorventes de radiação, derivadas quimicamente e acoplada a diferentes técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análise de fluxo. Ademais, é uma ferramenta importante para a determinação de parâmetros físico-químicos, como constantes de equilíbrio e velocidade de reação (ROCHA; TEIXEIRA, 2004).

A espectrofotometria é baseada na lei de Lambert-Beer, esta é a base matemática para mensurar a absorção de radiação de amostras sólidas, líquidas ou gasosas na região UV, visível e infravermelho do espectro eletromagnético, relacionando assim, a concentração das espécies absorventes da radiação eletromagnética com a sua concentração. É também empregue para a caracterização físico-química de reações químicas e bioquímicas, para a descrição de mecanismos e cinéticas de reações biológicas complexas, o estudo de novos agentes farmacológicos ao estudo das propriedades optoeletrônicas de novos filmes finos em materiais (COLOMBO; GALO, 2009; PERKAMPUS, 1992; SKOOG et al., 2006). Pesquisas que contam com esta técnica em análises de agrotóxicos já vêm sendo realizadas, como por Pospisil et al. (1995), Dean, Wade e Barnabas (1996), Keay e McNeil (1998), Zhang e Pan (2011), Liu, G. et al. (2015).

Análises espectrofotométricas em geral podem ser acopladas a diferentes técnicas, a mais utilizada ao se analisar agrotóxicos são as técnicas cromatográficas. A cromatografia é uma técnica na qual a separação dos componentes de uma mistura acontece devido a diferença de velocidade enquanto são transportados por uma fase móvel (líquida ou gasosa) através de uma fase fixa estacionária.

São técnicas interessantes devido à possibilidade de efetuar separações, identificar e quantificar as espécies em uma amostra, utilizando detectores diferentes com os limites apropriados (GARCIA; ROLLEMBERG, 2007; SKOOG et al., 2006). Porém técnicas

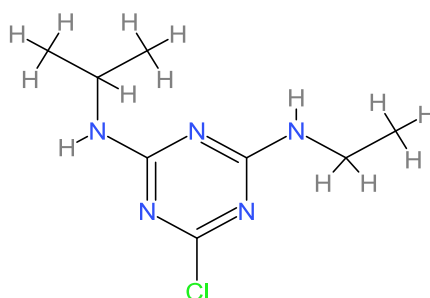
cromatográficas acarretam algumas dificuldades, como o alto custo devido a maior quantidade de reagentes e instrumentação mais cara, muitas etapas de preparo de amostra que podem reduzir a recuperação do composto, resultando em análises mais demoradas e com maior geração de resíduos químicos (ANNU et al. 2020; GARCIA; ROLLEMBERG, 2007; HASSANI et al., 2018;). Svorc, Rievaj e Bustin (2013) também acrescentaram a necessidade de pessoal altamente qualificado para realização das análises, além de serem dispendiosas, consumirem muito tempo no processo e tornarem inviáveis análises em campo.

Visto tamanhas adversidades em se realizar análises de quantificação de agrotóxicos, é de extrema importância estudos contínuos de utilização de diferentes técnicas que consigam transpor essas limitações. Por conseguinte, pesquisadores vêm buscando nas técnicas eletroquímicas sobrepujar tais dificuldades (HASSANI et al., 2018; NURDIN et al., 2019; VAID et al., 2023).

2.2 ATRAZINA

Atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$) (Figura 1) é um herbicida seletivo empregado em uma grande variedade de culturas no Brasil assim como no restante do mundo, sendo muito comum em plantações de cana-de-açúcar e milho, mas também é aplicada em culturas de banana, abacaxi, café, pêsego, seringueiras, pimenta do reino e roseiras.

Figura 1 – Estrutura química da atrazina.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Geralmente é utilizado como um controle químico, impedindo a germinação de sementes de ervas daninhas, podendo ser empregado tanto pré quanto pós-emergente, pois age de forma que a fotossíntese seja suprimida. Devido a essa grande gama de utilização, não é incomum a contaminação de rios, córregos e outros cursos d'água devido a lixiviação causada

pelas chuvas. A atrazina e seus metabólitos são solúveis em água (ROSTAMI et al., 2021; VAID et al., 2023).

A atrazina pura é um pó cristalino branco inodoro que não é muito volátil, reativo ou inflamável e que se dissolve na água. Possui ponto de fusão entre 173-175 °C e solubilidade de 33,0 mg L⁻¹ a 25°C. Esta substância é classificada como classe toxicológica III e considerada muito perigoso conforme a classificação ambiental (SANTOS, 2006).

Foi destacado por Carmo et al. (2013) que a utilização de herbicidas tem aumentado simultaneamente às culturas transgênicas. O uso da atrazina possuiu notável aumento e ganhou muita popularidade desde seu desenvolvimento em 1958. Isso se deu por não possuir alta toxicidade e ter um custo consideravelmente menor do que outros herbicidas, sem prejuízo a eficiência (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; ROSTAMI et al., 2021).

Yu et al. (2020) salientaram que sua popularização entre os agricultores também foi devida a possibilidade de aplicação tanto pré quanto pós-emergência. Somando a grande utilização e o grande potencial de contaminação, a atrazina foi rapidamente de herbicida líder em vendas para um poluente perigoso de águas subterrâneas, superficiais e solo.

2.2.1 Toxicidade

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, determina a classificação dos agrotóxicos de acordo com sua toxicidade em diferentes categorias:

- Categoria 1 – Produto Extremamente Tóxico – faixa vermelha.
- Categoria 2 – Produto Altamente Tóxico – faixa vermelha.
- Categoria 3 – Produto Moderadamente Tóxico – faixa amarela.
- Categoria 4 – Produto Pouco Tóxico – faixa azul.
- Categoria 5 – Produto Improvável de Causar Dano Agudo – faixa azul.

A atrazina é classificada como categoria 3 (ANVISA, 2019). Por ser mobilizável em meio líquido, se faz necessário o monitoramento a fim de evitar contaminação da rede de distribuição para consumo, já que mesmo não possuindo alta toxicidade, pode apresentar toxicidade crônica principalmente no sistema reprodutor e hormonal (CARMO et al., 2013). O Centro Nacional de Informações Biotecnológicas dos Estados Unidos alertou que ingestão

acima dos limites máximos permitidos ao longo dos anos, podem acarretar dificuldades reprodutivas e problemas cardiovasculares, além da exposição que pode causar irritação, falta de ar, espasmos musculares e problemas genéticos (PUBCHEM, 2022). Além disso, possíveis efeitos da atrazina na saúde humana incluem seus efeitos na expressão de várias proteínas em vários componentes celulares, dano ao DNA, mutagênese espermática e interrupção dos hormônios endócrinos (LASSERE et al., 2008). Zhu et al. (2021) alegaram que a exposição à atrazina foi associada à diminuição da produção de testosterona, diminuição da motilidade espermática e aumento das anormalidades espermáticas em humanos.

Diversos estudos foram conduzidos a fim de avaliar a toxicidade da atrazina em diferentes animais. Um desses estudos relatou que a exposição a certos níveis interrompe a evolução sexual dos anfíbios na natureza, reduzindo a população em geral. Por conseguinte, foi levantada como um dos prováveis fatores nos declínios globais dos anfíbios (HAYES et al., 2002). Hayes et al. (2010) mostraram que a atrazina é capaz de mudar o sexo da rã-de-unha africana (*Xenopus laevis*). Vogel et al. (2015) provaram que seu efeito perturbador no sistema endócrino afeta também invertebrados. A sobrevivência de humanos e animais dependem da capacidade de se reproduzir, porém isso somente é possível com um sistema endócrino saudável. Cavas (2011) e Santos e Martinez (2012) mostraram que a atrazina demonstrou ser um inibidor enzimático que prejudica o metabolismo hepático e produz danos genotóxicos nos peixes Curimatá (*Prochilodus lineatus*) e Kinguio (*Carassius auratus*). Recentemente, também evidenciou induzir apoptose de neutrófilos em carpas (*Cyprinus carpio*) e danos histológicos nos testículos e no fígado de Lambaris-Tambiuí (*Astyanax altiparanae*) (DESTRO et al., 2021; WANG S. et al., 2019).

A atrazina em concentrações ambientalmente relevantes demonstrou ser tóxica para quase todos os membros da cadeia alimentar. A exposição à atrazina demonstrou causar inibição do fotossistema de fitoplanctons e microalgas (FLOOD; BURKHOLDER; COPE, 2018; SUN et al., 2020). Da mesma forma, para microalgas, a atrazina também pode alterar o crescimento, os processos enzimáticos e a fotossíntese em plantas superiores. Também é severamente mutagênico, genotóxico e apresenta defeitos na divisão celular e desregulação endócrina em organismos aquáticos. Estresse oxidativo foi induzido pela atrazina em minhocas, causando danos ao DNA (CHENG et al., 2020; SONG et al., 2009).

Além disso, tem ameaçado a sustentabilidade dos solos agrícolas devido aos seus efeitos adversos na microbiota do solo (SINGH et al., 2018). A acumulação e o aumento das concentrações de atrazina no solo podem causar toxicidade generalizada às plantas. Por exemplo, efeitos tóxicos como redução de biomassa e clorose foram observados em certas

espécies de plantas em concentrações $>2 \text{ mg kg}^{-1}$ (SÁNCHEZ et al., 2017). Em alguns ecossistemas aquáticos poluídos, a atrazina inibe a atividade fotossintética, um dos principais elos da cadeia alimentar, causando problemas ecológicos (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001; STRATTON, 1984).

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA nº 357/2005 estabelece que o limite máximo permitido de atrazina em águas potáveis é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2005). Diferente da Itália e Alemanha onde seu uso é proibido desde 1991. Em 2004 toda a União Europeia aderiu a proibição e possui um Limite Máximo de Resíduos de atrazina na água de $0,1 \mu\text{g}$, no Brasil esse limite é $2 \mu\text{g}$, 20 vezes maior (AKERMAN, 2007). Pérez-Lucas et al. (2019) chamaram a atenção de que a Europa ainda enfrenta episódios graves de poluição de águas subterrâneas, onde resíduos de agrotóxicos, incluindo atrazina, foram detectados e em alguns casos acima do valor máximo permitido.

2.2.2 Comportamento no ambiente

A molécula de atrazina não é facilmente biodegradada, mas assim como os demais compostos triazínicos, pode ser degradada tanto por processos biológicos quanto por não biológicos. Triazinas desalquiladas e hidroxiladas são o produto após a degradação e geralmente possuem um caráter ainda mais tóxico que os compostos anteriores (PÉREZ-LUCAS et al., 2019; SANTOS, 2015; VELA et al., 2004).

A atrazina possui elevada capacidade de lixiviamento, reduzida reação de hidrólise e pressão de vapor. Seu uso extensivo em atividades agrícolas e sua persistência no meio ambiente em conjuntura com sua baixa biodegradabilidade, excede seu limite na água e é frequentemente detectado em águas superficiais e subterrâneas em diferentes regiões do mundo. É importante ressaltar que sua solubilidade é independente do pH da solução, mas as soluções com pH inferior a 2, hidrolisa a atrazina resultando em forma um de seus principais metabólitos, a hidroxitriazina, composto ainda mais solúvel (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999; SANTANA; BONANCÊA; TAKASHIMA, 2003; SOUSA, 2016).

Uma questão importante quanto ao comportamento ambiental da atrazina levantada por Dean, Wade e Barnabas (1996) é seu deslocamento até os lençóis freáticos causando sua contaminação. Tal preocupação é relevante por calcular-se que ao ser aplicada nas lavouras, menos de 1% atinge o alvo específico ao passo que os 99% têm potencial para se mover pelo solo, chegando as águas subterrâneas e a cursos d'água nas proximidades.

Annu et al. (2020) observaram também que a aplicação de atrazina pode afetar o desenvolvimento de plantas não-alvo, diminuindo consideravelmente o crescimento de brotos e raízes.

A persistência ambiental da atrazina também demonstrou ser uma problemática significativa. Vonberg et al. (2014) realizaram um estudo a fim de monitorar a contaminação de águas subterrâneas no oeste da Alemanha e atrazina foi encontrada nas águas mesmo após 20 anos de sua proibição. Formularam então a hipótese de que a atrazina que inicialmente se encontrava no solo foi liberada continuamente para as águas subterrâneas. Essa liberação combinada com sua baixa degradação contribuiu para tamanha persistência. Mas não foram somente as águas que continham atrazina, mas também em camadas profundas do solo a 300 cm da superfície, em áreas onde a última aplicação foi realizada somente em 1991. Reforçando assim a afirmativa de Rostami et al. (2021) de que a meia-vida da atrazina é muito mais longa em condições subterrâneas.

2.2.3 Determinação analítica de atrazina

Existem diversos estudos onde a detecção e quantificação de atrazina foi realizada em diferentes matrizes. Wang, Gamble e Langford (1991) verificaram a interação da atrazina com ácido húmico por cromatografia líquida de ultrafiltração. Para analisar traços de atrazina em amostras de água, cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (CG-EM) usando diluição de isótopos estáveis foi empregada por Cassada et al. (1994). Arnold, Hickey e Harris (1995) ao testarem um método de degradação da atrazina, as análises quantitativas do herbicida foram realizadas por meio de CLAE com espectrometria de massa.

Bouaid et al. (2001) utilizaram CG-EM para determinar atrazina e outros quatro contaminantes organofosforados. Kuklenyik et al. (2012) desenvolveram um método bidimensional de CLAE com detector de espectrometria de massa para medir atrazina em amostras de urina. Concentrações de atrazina encontradas em solos de fazendas chinesas vem excedendo o limite permitido e a preocupação do potencial dano no solo agrícola motivou a pesquisa de Liu, Y. et al (2020). Amostras de solo foram coletadas e após extração da atrazina, determinaram sua concentração por CLAE com espectro UV-Vis.

Uma vasta quantidade de pesquisadores afirmam que a CLAE e CG estão entre as técnicas mais usualmente utilizadas para se determinar agrotóxicos (CHUC et al., 2016; FIGUEIREDO-FILHO et al., 2012; KUKLENYIK et al., 2012; LIU, Y. et al, 2020; MEMON

et al. 2022; ROSTAMI et al., 2021; SANTOS; ABATE; MASINI, 2004; SINGH et al., 2018; VONBERG et al., 2014; Yu et al., 2020). Todavia, Nurdin et al. (2019) salientaram que houve um aumento significativo na quantidade de pesquisadores que vêm buscando as técnicas eletroquímicas como alternativa menos complexa e eficaz de determinação de agrotóxicos.

Diferentes técnicas eletroquímicas e tipos de eletrodos vêm sendo estudadas no decorrer dos anos para quantificar atrazina em amostras de águas naturais, Vaz et al. (1996), por exemplo, estudaram os parâmetros e utilizaram um eletrodo gotejante de mercúrio para realizar a quantificação por meio de voltametria de pulso diferencial (VPD) em águas fluviais, similar ao estudo de Santos, Abate e Masini (2004), que por sua vez utilizaram a voltametria de onda quadrada (VOQ). Figueiredo-Filho et al. (2012) utilizaram a VPD por adsorção com um eletrodo de filme de bismuto. Um eletrodo de diamante dopado com boro foi utilizado em um estudo por Svorc, Rievaj e Bustin (2013) para quantificar atrazina, que apresentou resultados satisfatórios ao se comparar aos dados obtidos da técnica clássica CLAE.

A utilização de biossensores para detecção de atrazina também são alvos de pesquisas. Chuc et al. (2016) desenvolveram um imunossensor à base de polianilina e grafeno que obteve baixo valor de LD, estabilidade aceitável e boa reprodutibilidade. Yang et al. (2017) também obtiveram sucesso ao desenvolver um biossensor de matrizes de nanotubos de pentóxido de nióbio auto-ordenadas unidimensionais modificadas com nanopartículas de quitosana e carboxilia-Fe₃O₄.

Kardas et al. (2017) desenvolveram um sensor voltamétrico baseado em nanopartículas de óxido de cobre envolvidas em líquido iônico para analisar atrazina e ao ser aplicado em amostras de efluentes, apresentaram altos valores de recuperação.

Annu et al. (2020) determinaram atrazina em amostras de água por VC e VOQ com um eletrodo de grafite fabricado com celulose. A VC também foi escolhida por Memon et al. (2022) para quantificar atrazina em águas residuais de uma indústria de pesticida. A detecção foi realizada por meio da alteração da superfície de um eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de ouro.

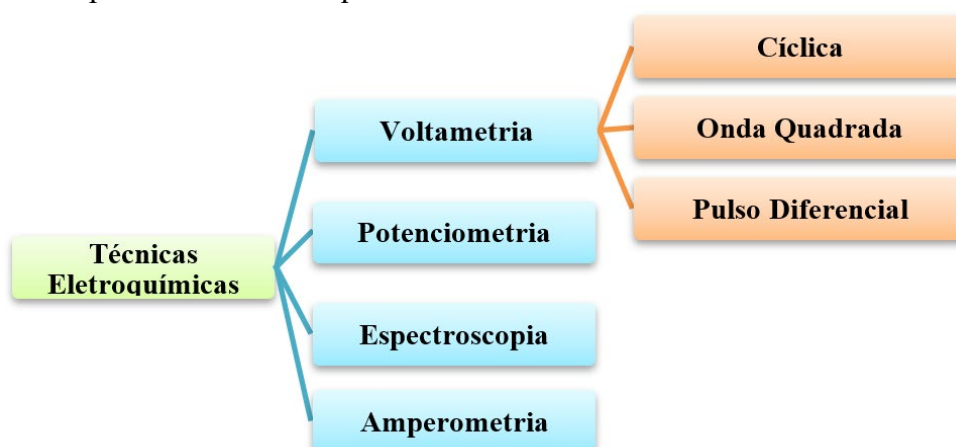
Um EAU modificado com dois tipos de nanopartículas de ouro conjugadas monoclonais anti-atrazina (com citrato e glutatona) foi utilizado para quantificação de atrazina. A conjugação no EAU foi especialmente projetada para a obtenção de sinais de detecção estáveis e eficientes, dessa forma alcançaram valores de LD de 0,08 ng L⁻¹ e 0,06 ng L⁻¹ (VAID et al., 2023).

2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Existem várias técnicas eletroanalíticas que podem ser correlacionadas estabelecendo uma relação direta entre a concentração do analito de interesse e alguma propriedade elétrica (potencial, corrente, resistência ou carga). Cada vez mais, essas técnicas são usadas para quantificar e detectar as mais variadas espécies de interesse devido à medição dessas propriedades, que se tornaram experimentalmente disponíveis (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Dentre as técnicas eletroanalíticas, têm-se os métodos eletroquímicos (Figura 2), que relacionam medidas de quantidade elétricas, ou seja, corrente, carga e potencial com parâmetros químicos.

Figura 2 – Principais técnicas eletroquímicas.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Vale ressaltar que Silva et al. (2015) explanaram que tais técnicas utilizam um menor uso de reagentes, possuem fácil manuseio, instrumentação relativamente barata, menor tempo de análise e são capazes de fornecer limites de detecção muito baixos.

As técnicas eletroquímicas vêm se destacando por apresentarem excepcionais capacidades de desempenho e devido ao grande avanço tecnológico gerado pelo avanço na instrumentação, resultou na melhoria da sensibilidade, podendo atingir níveis comparáveis a de qualquer técnica cromatográfica e espectroscópica (GARCIA; ROLLEMBERG, 2007; MEMON et al., 2022).

Técnicas eletroquímicas, em especial as técnicas voltamétricas, possuem a possibilidade de realização da medida diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificação ou separação, possibilidade de analisar materiais coloridos ou amostras que contenham

partículas sólidas dispersas e baixa sensibilidade à presença de interferentes (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020; SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

2.4 VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica na qual tem como base os fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução adjacente a essa superfície. É uma técnica dinâmica, operada na presença de corrente elétrica. Essa corrente é medida em função da aplicação controlada de um potencial (SVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013).

As medidas voltamétricas são realizadas em células eletroquímicas, onde contém a solução, que é composta por eletrólito suporte e o analito de interesse. O eletrólito suporte (geralmente sal, ácido, tampão) é um eletrólito adicionado ao sistema com concentrações geralmente cerca de cem vezes maior ao do analito. Confere ao sistema uma série de propriedades, podendo garantir a força iônica, aumentar a condutividade da solução, ajustar o pH, minimizar o transporte de cargas por migração a fim de se obter somente o transporte por difusão, entre outras possíveis aplicações (AGOSTINHO; VILLAMIL, 2004). É necessário que apresentem alta solubilidade e grau de ionização e que consigam ser estáveis eletroquimicamente. A escolha do eletrólito suporte é uma importante etapa ao realizar medidas eletroquímicas (AMORELLO; ORECCHIO, 2013).

Dentro da célula eletroquímica, submersos à solução, são alocados os eletrodos, ligados entre si para que configurem um circuito elétrico de corrente contínua. Células com configuração de três eletrodos, contam com um eletrodo de trabalho, um de referência e um eletrodo auxiliar. São mais comumente utilizadas em estudos analíticos, pois ao se ter um eletrodo auxiliar, ele assegura uma situação potencioestática, fazendo com que a corrente passe entre o eletrodo de trabalho e ele próprio. Dessa forma, irá impedir distúrbios no eletrodo de referência. O sistema então é interligado a um potencioestato, que é responsável por aplicar a perturbação, no caso, a diferença de potencial. O potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, mas apenas o eletrodo de trabalho deverá polarizar (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020; PACHECO et al., 2013).

Nurdin et al. (2019) ao detectarem fipronil em amostras de água, justificaram a utilização de voltametria devido ao método ser considerado como o de possuir maior potencial

para a detecção de espécies químicas, devido à sua alta precisão e estabilidade que podem ser obtidas através do controle da corrente.

O tipo de técnica voltamétrica é definido pela forma que é aplicado o potencial e como é adquirido o sinal analítico. Ao escolher a técnica a ser utilizada, antes é preciso definir o objetivo da análise e qual tipo e qualidade se espera obter nas respostas, uma vez que os voltamogramas apresentam largura de picos da resposta diferentes em cada técnica, influenciando diretamente a seletividade (NURDIN et al., 2020).

2.4.1 Eletrodos de Trabalho

Na voltametria, a voltagem através do eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta amperométrica é medida. Diferentes funções voltagem-tempo (chamadas sinais de excitação) podem ser aplicadas ao eletrodo. O eletrodo de trabalho é o eletrodo onde ocorre a reação analítica, onde o analito é oxidado e/ou reduzido. Seu tamanho é mantido pequeno para aumentar sua tendência à polarização (SKOOG et al., 2006).

Para ocorrer a determinação voltamétrica no analito, é necessário que aconteça uma reação redox na superfície do eletrodo de trabalho na janela de potencial estudada. Enfatizando também a importância da escolha adequada do material que irá compor o eletrodo, pois deve ser escolhido levando em consideração as características do analito e do material, assim como a interação que irá ocorrer entre eles (PACHECO et al. 2013).

Uma grande gama de materiais vem sendo utilizados no desenvolvimento de eletrodos de trabalho. Entre eles, o eletrodo de carbono vítreo (ECV) já é consolidado nas análises eletroquímicas em diversas áreas. Foi objeto de estudo ao estimar o risco de contaminação de fontes de água com pesticidas na Colômbia (CAMACHO; COLMENARES; ACUÑA, 2016). Uma análise voltamétrica do mancozebe e seu produto de degradação foram realizadas com ECV, que ao obter resultados precisos, López-Fernández et al. (2015) levantaram que tais eletrodos poderiam ser alternativas interessantes aos métodos estabelecidos para o controle de qualidade dos produtos estudados, bem como para a análise de mancozebe. Guzsvány et al. (2005), ao desenvolver um método voltamétrico simples usando um ECV para a determinação de dois membros do grupo neonicotinóide de inseticidas e ao realizar um ensaio de recuperação para avaliar a precisão dos resultados, obtiveram valores de recuperação entre 95-102 %. Mas chamaram a atenção ao fato de que a resposta voltamétrica depende do modo de pré-tratamento

da superfície do eletrodo e do modo de polarização. Memon et al (2022) alteraram a superfície de um ECV com nanopartículas de ouro para detectar atrazina.

Alterações nas superfícies de eletrodos de trabalho são comuns. A utilização de nanomateriais para alteração superficial de eletrodos de trabalho mudou o paradigma da detecção eletroquímica, gerando excelentes sinais de detecção para baixíssimas concentrações de analitos (VAID et al., 2023; WU et al., 2022). Pérez-Fernández et al. (2020) ressaltaram que ao modificar a superfície de um eletrodo, nanopartículas de ouro são muito utilizadas principalmente em biossensores, pois aumentam a eficácia da imobilização de elementos de reconhecimento, como anticorpos e enzimas, além de facilitar a transferência eletrônica entre o biomaterial e o eletrodo. Ao realizar esta modificação utilizando nanomateriais, se obtém um aumento da área superficial, da condutividade e, portanto, obtendo melhor resposta (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020).

Um desenvolvimento substancial no meio eletroanalítico também ocorreu quando se propagou o uso de superfícies metálicas na construção de sensores eletroquímicos. Os eletrodos metálicos como ouro (EAu) e platina, podem operar em uma ampla faixa de potenciais, enquanto ainda permitem o controle e mudanças de suas superfícies de trabalho. Transdutores de ouro são de interesse em aplicações eletroquímicas e eletroanalíticas e, atualmente, métodos alternativos de obtenção de eletrodos, como os obtidos a partir de discos ópticos graváveis, têm sido propostos (FOGUEL et al., 2009).

Os EAU vêm sendo utilizados em diversas áreas do conhecimento e têm se destacado na área de eletrodos modificados, onde as publicações na literatura sobre o tema vem aumentando consideravelmente (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020; VAID et al., 2023). Hassani et al. (2018) detectaram o inseticida diazinon modificando a superfície de um EAU impresso com nanopartículas de ouro. Chang et al. (2022) depositaram ouro nanoestruturado na superfície de um EAU, a fim de obter locais ativos mais expostos para facilitar a transferência de íons e elétrons durante a detecção do inseticida metil paration por VC e VPD. Obtiveram excelente seletividade e estabilidade com um LD de 5,9 ppb.

Dois tipos de nanopartículas de ouro conjugadas monoclonais anti-atrazina (modificadas com citrato e glutatona) foram utilizadas para alterar a superfície de um EAU e desenvolver um imunossensor para quantificação de atrazina (VAID et al., 2023).

EAU sem modificações superficiais já foram empregados para realizar análises voltamétricas em agrotóxicos, Lović et al. (2016) caracterizaram o fungicida tebuconazol por meio de VC e VOQ utilizando um EAU, que se mostrou altamente sensível. Foi utilizado

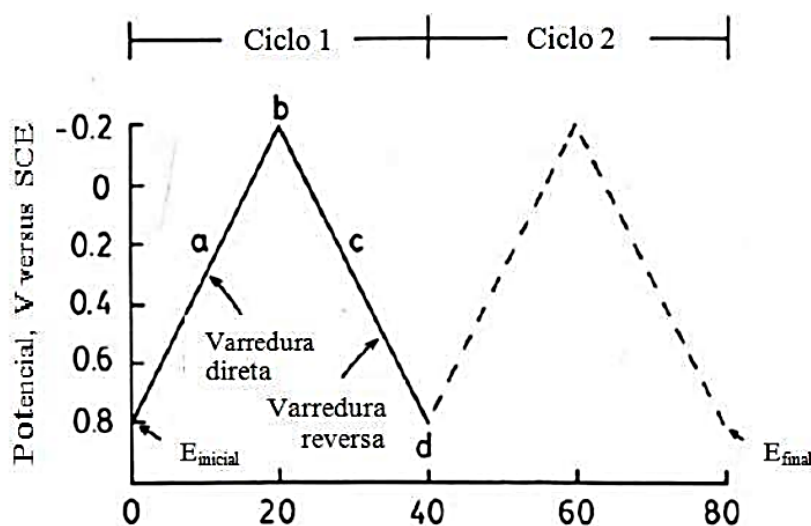
também por Costa et al. (2017), para detecção do pesticida metomil em amostras de águas superficiais.

Entretanto, são escassos os estudos de EAU sem que sua superfície tenha sido modificada, destacando para análises de agrotóxicos. Não há na literatura estudo que explorasse e verificasse sua viabilidade de detectar atrazina e não são muitos os estudos a fim de quantificar herbicidas. Esse fato abre a possibilidade para mais pesquisas a fim de verificar sua viabilidade, sem alteração da superfície, para análises de agrotóxicos por meio de técnicas voltamétricas.

2.4.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) consiste em varreduras simples em duas direções: anódica e catódica, obtendo assim uma ciclagem do potencial, que é controlado versus o eletrodo de referência. Quando a varredura se estende na região anódica, ou seja, no sentido de valores mais positivos, é possível perceber os processos de oxidação. O inverso acontece na região catódica, onde se percebe os processos de redução. A varredura linear do potencial apresenta uma forma de onda triangular, conforme exemplo na Figura 3 (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Figura 3 – Sinal de excitação típico em voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de Kissinger e Heineman (1983).

Os resultados obtidos são chamados de voltamogramas cíclicos, que se originam por meio da medição da corrente (i) durante a varredura de potencial (E). São apresentados graficamente com a corrente constituindo o eixo vertical versus o potencial apresentado no eixo horizontal. De acordo com que o potencial vai variando linearmente com o tempo, ocorre

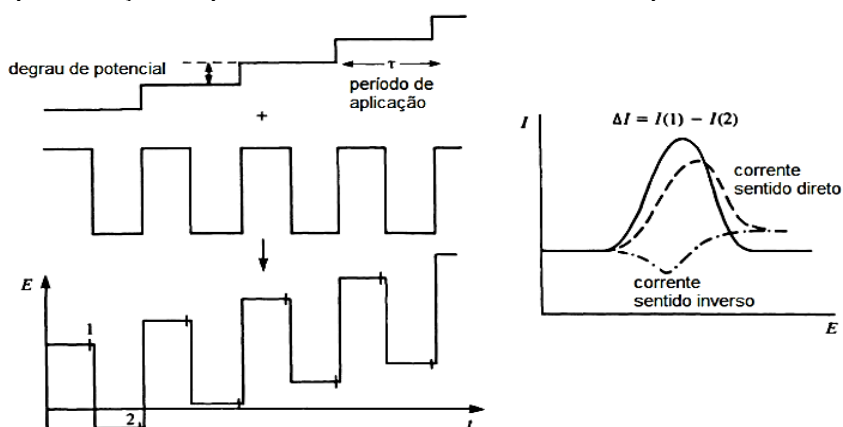
reações de redução ou oxidação de um ou mais compostos eletroativos presentes na solução, com isso há o surgimento de um ou mais picos de corrente que são diretamente proporcionais às suas respectivas concentrações (WANG, 2000).

A VC é mais comumente empregada para se obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, pois na realização de análises quantitativas apresenta baixa sensibilidade devido a obtenção de uma discriminação insatisfatória entre a corrente faradaica e a corrente capacitiva. Por outro lado, é capaz de diagnosticar os processos que ocorrem na interface eletrodo solução e tende a ser a primeira análise realizada na maioria dos estudos. Com o emprego dessa técnica é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção. Permite também determinar se o processo é reversível e/ou irreversível utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais de pico (WANG, 2000).

2.4.3 Voltametria de Onda Quadrada

Na VOQ, uma onda quadrada simétrica de amplitude E_p sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada caracterizada pela amplitude E_s , é aplicada ao eletrodo de trabalho, como representado na Figura 4.

Figura 4 – Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.



Fonte: Pacheco et al., 2013.

A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla

amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida (PACHECO et al., 2013).

A VOQ é uma técnica extremamente conveniente do ponto de vista analítico que tem se mostrado um método muito promissor, pois é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras (ALEIXO, 2003). Santos, Abate e Masini (2004) explicaram também que a alta sensibilidade é obtida devido aos sinais opostos das correntes anódicas e catódicas, dessa forma a corrente líquida é maior que esses componentes sozinhos. Possui como ponto positivo a possibilidade de obtenção de correntes de pico bem definidas em experimentos realizados em alta velocidade de varredura, o que também contribui para uma melhor sensibilidade da técnica.

Outro ponto a ser destacado é que por ser uma técnica de pulso, a corrente faradaica pode ser coletada em um adequado período para que se minimize a contribuição da corrente capacitiva. Mas assim como em outras técnicas, é necessário que se escolha corretamente o eletrólito suporte, assim como o tamanho e material do eletrodo a ser utilizado (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

3 MATERIAL E METODOLOGIA

Neste item são apresentados os reagentes, soluções, instrumentação e procedimentos empregados para as análises.

3.1 REAGENTES

O padrão do agrotóxico atrazina, com pureza de 99%, foi obtido pela Sigma Aldrich®. Todos os demais produtos químicos são de qualidade e padrão analíticos, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Pureza e procedência dos reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Procedência
Ácido acético	99,7	Vetec
Ácido bórico	99,5	Química Moderna
Ácido fosfórico	85	Vetec
Ácido perclórico	70,5	Dinâmica
Ácido sulfúrico	98	CRQ
Hidróxido de sódio	99	Neon
Metanol	99,8	ACS Científica
Ferrocianeto de potássio	100,25	Synth
Ferricianeto de potássio	99	Sigma Aldrich
Cloreto de potássio	99,75	Synth
Etanol	99,7	LS Chemicals

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

3.2 SOLUÇÕES

No preparo das soluções foi utilizada água ultrapura do sistema Milli-Q® da Millipore, com resistividade de 18 MΩcm.

3.2.1 Solução estoque de atrazina

A solução estoque de atrazina 1000 μmol L⁻¹ foi preparada pela dissolução do padrão sólido com 50 μL de metanol e então diluída com água ultrapura. O balão contendo a solução foi alocado em banho ultrassônico por 10 minutos para garantir completa homogeneização.

3.2.2 Eletrólito Suporte

Uma solução tampão Britton-Robinson (BR) obtida a partir de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de sódio (NaClO_4), e $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ dos ácidos acético (CH_3COOH), bórico (H_3BO_3) e fosfórico (H_3PO_4), foi utilizada como eletrólito suporte. Para ajuste dos valores de pH foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio (NaOH) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 ELETRODOS

Todos os eletrodos utilizados nos experimentos foram obtidos pela Lab Solutions®.

3.3.1 Eletrodos de Trabalho

O ECV, com diâmetro de 3 mm, foi polido antes de cada medição com alumina em suspensão ($0,3 \mu\text{m}$) e lavado abundantemente com água ultrapura. Sua limpeza eletroquímica foi realizada por 10 varreduras de potencial em solução de ácido perclórico (HClO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de $-1,5$ a $0,8 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) à $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

O EAU com diâmetro de 1,6 mm, também foi polido antes de cada medição com alumina em suspensão ($0,3 \mu\text{m}$) e lavado em água ultrapura para um acabamento espelhado. Seu pré-tratamento foi realizado aplicando 10 varreduras de potencial em solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de $-1,5$ a $0,8 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) à $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

3.3.2 Eletrodo de referência e auxiliar

O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl em uma solução de KCl 3 mol L^{-1} . Já o eletrodo auxiliar foi um fio de platina 5 cm.

3.4 METODOLOGIA

Para as medições eletroquímicas foi utilizado uma célula voltamétrica de 03 compartimentos da Lab Solutions® (Figura 5) que consiste no frasco de amostra com volume

de 20 ml e uma tampa de Teflon com três orifícios para alocação dos eletrodos. Possui também anel de vedação na ranhura do orifício a fim de selar a célula e minimizar interferência do ar.

Figura 5 – Célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Adaptado de Lab Solutions, 2022.

Para os procedimentos (VC e VOQ) foi empregado um potenciostato/galvanostato Autolab® modelo PGSTAT 320N, controlado por notebook por meio do *software* NOVA 2.1 (Metrohm). Os gráficos foram plotados por meio do OriginPro® 2019b da OriginLab.

Para as medições espectrofotométricas foi usado um espectrofotômetro UV-Vis 2600 da Shimadzu® com o *software* LabSolutions UV-Vis.

Um medidor de pH da Tecnocon, modelo MPA-210 foi utilizado para verificação dos valores de pH.

As soluções foram purgadas com nitrogênio por 5 minutos antes das medições voltamétricas, a fim de remover o oxigênio dissolvido. A presença de oxigênio ao se realizar uma varredura na região catódica pode resultar em uma alta corrente de fundo, podendo sobrepor a corrente de resposta.

A célula eletroquímica foi alocada devidamente em superfície estável para evitar qualquer agitação garantindo um equilíbrio entre os eletrodos e a solução. Tais procedimentos são necessários para minimizar o transporte de massa por convecção, visto que para medidas voltamétricas, o transporte de massa deve ocorrer por difusão. Todas as medições foram realizadas em triplicata.

3.4.1 Voltametria cíclica

Voltametrias cíclicas exploratórias foram empregadas para o estudo preliminar onde foi verificado a viabilidade e reprodutibilidade dos eletrodos de trabalho. A reprodutibilidade de um sistema é um parâmetro que ao ser obtido assegura resultados confiáveis. Logo, diferentes eletrodos podem ser avaliados e selecionados por meio da verificação dos perfis voltamétricos adquiridos com um determinado gradiente de concentração de um padrão previamente conhecido (FERREIRA, 2015). A partir de certos parâmetros extraídos de um voltamograma cíclico, também é possível verificar a reversibilidade de um sistema. Por conseguinte, VCs com o par redox ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio ($K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$) foram realizadas como indicativo da qualidade das respostas eletroquímicas dos eletrodos. Dois parâmetros principais foram verificados: a relação entre as correntes de pico (I_{pa}/I_{pc}) que deve apresentar um resultado próximo à 1 e a separação dos potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$) que devem manter valores próximos mesmo em diferentes concentrações da solução.

A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} na janela de potencial de -0,2 a 0,8 V. O gradiente de concentração das soluções de ferro/ferri foram de 05, 10, 15, 20 e 25 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como eletrólito suporte.

3.4.2 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) foi utilizada para verificar o comportamento eletroquímico da atrazina nos diferentes eletrodos de trabalho e testar sua viabilidade para detecção em condições laboratoriais, para que posteriormente fossem realizadas as análises em águas naturais. A otimização dos parâmetros da técnica para o sistema em questão foi executada para obtenção do melhor sinal analítico possível.

Dentre os parâmetros da VOQ, o incremento de varredura (s) permite a determinação da quantidade de mudanças potenciais entre dois pontos de dados do experimento. Desse modo, o efeito do incremento de varredura foi estudado na faixa de 2 a 10 mV e a amplitude de pulso (a) na faixa de 70 a 120 mV. Por determinar a intensidade do sinal, logo, a sensibilidade do método analítico, é imprescindível que a frequência (f) seja devidamente explorada. Voltamogramas foram realizados em uma faixa de frequência de 60 Hz a 90 Hz.

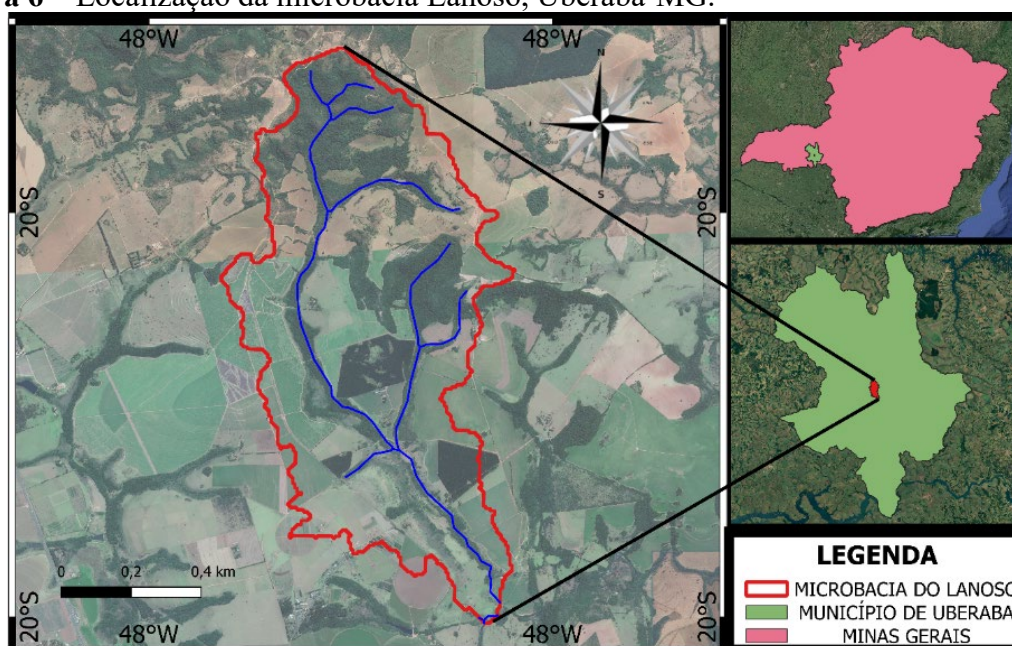
3.4.3 Espectrofotometria na região do ultravioleta

As análises espectrofotométricas de absorção na região do ultravioleta (UV-Vis) foram empregadas para comparação com as análises realizadas nas águas naturais e validação do método eletroquímico proposto. Os espectros foram registrados no intervalo de 0 a 300 nm, com cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

3.5 ANÁLISE EM AMOSTRAS REAIS

A microbacia do córrego Lanoso (Figura 6) está localizada na Área de Proteção Ambiental (APA) do rio Uberaba, no município de Uberaba-MG entre, aproximadamente, as seguintes coordenadas projetadas: 188.000 – 192.000 m a Leste e 7.823.000 – 7.831.000 m ao Norte.

Figura 6 – Localização da microbacia Lanoso, Uberaba-MG.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Amostras de água superficial do córrego Lanoso foram coletadas em pontos estrategicamente próximos a plantações a cada duas semanas, nos períodos de outubro/2021 a junho/2022. As diferentes amostras foram alocadas em um mesmo recipiente a fim de se obter uma amostra composta, permanecendo devidamente armazenadas sob refrigeração de 4°C e sem iluminação.

Antes da realização dos experimentos aguardou-se alguns minutos para que as partículas sólidas contidas pudessem sedimentar até o fundo do recipiente e foi então realizada a transferência para a célula eletroquímica. As análises foram realizadas sem qualquer pré-tratamento das amostras, nem mesmo filtragem, a fim de garantir a eficiência do sensor em matrizes realmente complexas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

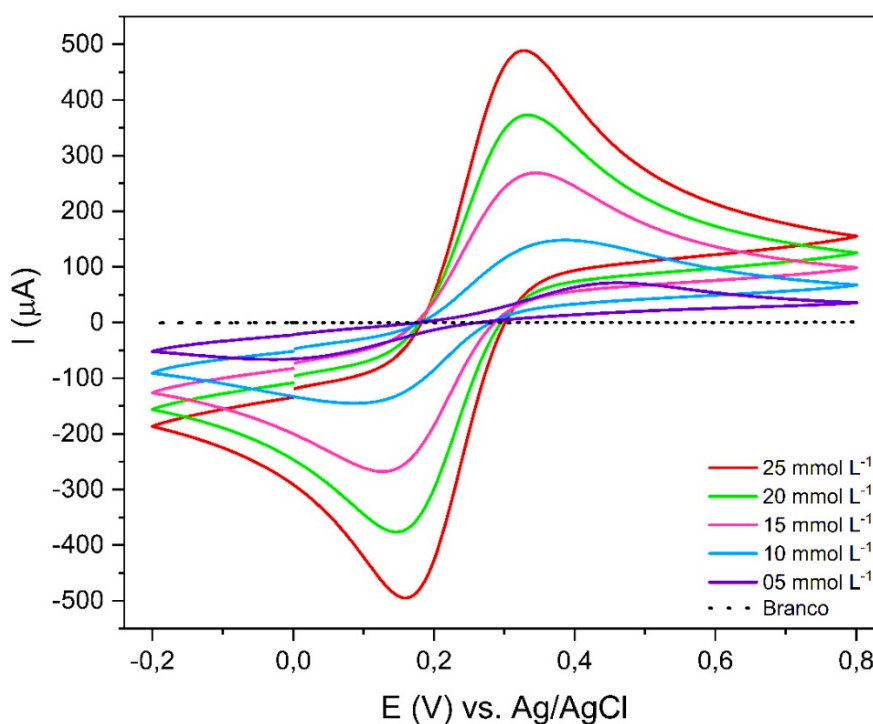
Neste capítulo são apresentados os resultados das análises para detecção de atrazina utilizando eletrodo de ouro e um eletrodo de carbono vítreo. Testes preliminares foram realizados com cada eletrodo individualmente, selecionando dessa forma o que apresentou melhor resposta analítica. Após a seleção do melhor eletrodo de trabalho para o analito de interesse e obtenção dos parâmetros otimizados, a determinação de atrazina foi realizada em amostras de águas superficiais sem qualquer pré-tratamento.

Também são apresentados testes preliminares exploratórios para outras aplicações do EAU em diferentes analitos, no pesticida fipronil e em metais pesados.

4.1 ESTUDO DA FUNCIONALIDADE DOS ELETRODOS DE TRABALHO

A Figura 7 apresenta o gradiente de concentração do par redox ferro/ferricianeto no eletrodo de carbono vítreo.

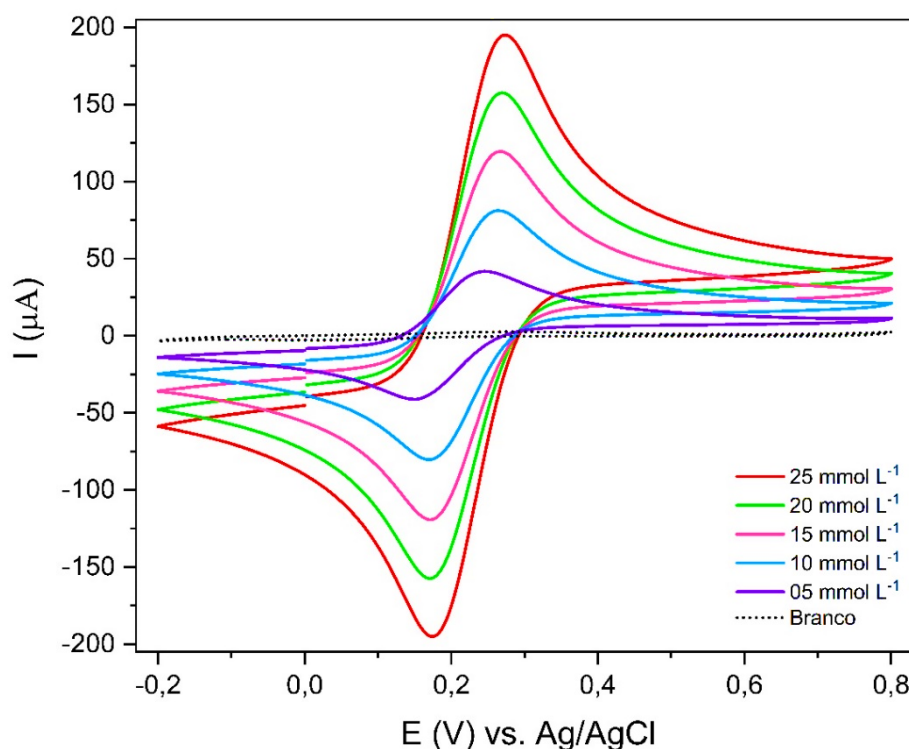
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos para verificação de eletroatividade do ECV no branco e em solução de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ em KCl à 0,1 M nas concentrações: 5, 10, 15, 20 e 25 $mmol L^{-1}$, $v = 100 mV s^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

O ECV respondeu ao gradiente de concentração e apresentou devidamente os picos anódico e catódico, com um suave alargamento dos picos em menores concentrações. Tal comportamento não é tão perceptível no EAU (Figura 8).

Figura 8 – Voltamogramas cíclicos para verificação de eletroatividade do EAU no branco e em solução de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ em KCl à 0,1 M nas concentrações: 5, 10, 15, 20 e 25 $mmol L^{-1}$, $v = 100 mV s^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

O ECV apresentou valores de corrente superiores ao EAU, porém sua área eletroativa é maior, justificando assim seus valores quando comparados. O Quadro 1 compila os valores das correntes e potenciais de pico do processo redox em ambos os eletrodos.

Quadro 1 – Relação entre as correntes e potenciais de pico.

Concentração ($mmol L^{-1}$)	Ipa/Ipc (μA)		Epa-Epc (V)	
	Eletrodo de ouro	Eletrodo de carbono vítreo	Eletrodo de ouro	Eletrodo de carbono vítreo
5	1,04	1,15	0,09	0,48
10	1,01	1,02	0,09	0,29
15	1,01	0,98	0,09	0,21
20	1,01	0,98	0,09	0,19
25	1,00	0,98	0,09	0,17

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

O EAu apresentou uma melhor resposta eletroquímica em ambas análises em comparação ao ECV, com valores de I_{pa}/I_{pc} mais próximos ao ideal (1) e a diferença entre os potenciais de pico com valores precisos nas diferentes concentrações. Ainda assim o ECV apresentou resultados satisfatórios, então ambos os eletrodos seguiram para o teste posterior a fim de detectar atrazina em condições laboratoriais.

4.2 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA (VOQ)

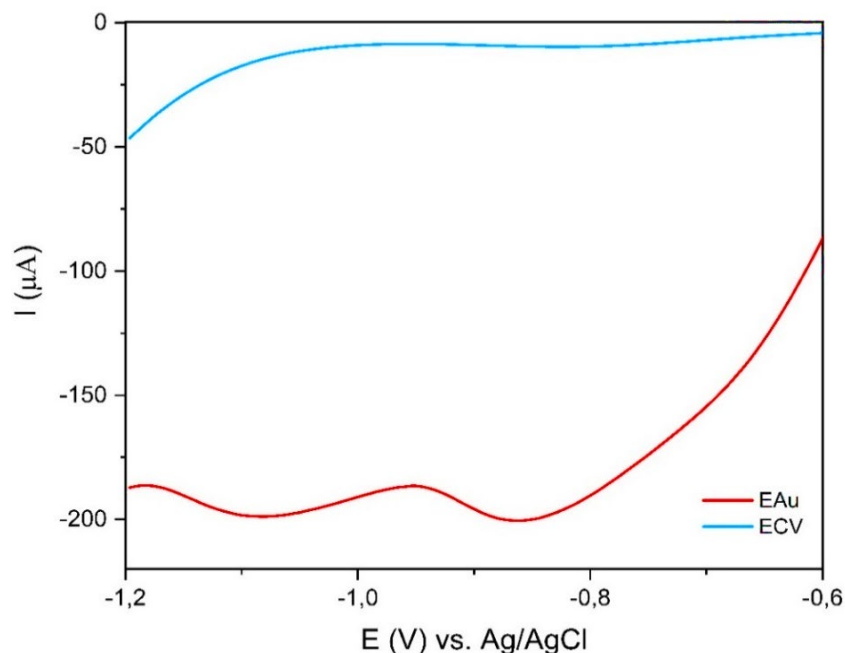
Dentre as técnicas de pulso existentes, o que as difere são as formas da onda e no regime de amostragem. Borman (1982) realizou uma comparação entre voltametria de onda quadrada (VOQ) e de pulso diferencial (VPD) em sistemas reversíveis e irreversíveis e concluiu que em experimentos análogos, a corrente obtida na VOQ foi por volta de quatro vezes maior do que a obtida em VPD. Santos, Abate e Masini (2004) ao empregarem um eletrodo de gota pendente mercúrio para detecção de atrazina também compararam essas duas técnicas e a VOQ apresentou sensibilidade duas vezes maior do que em VPD. Desta forma, a VOQ foi escolhida para os experimentos deste estudo.

4.2.1 Estudo do comportamento voltamétrico da atrazina sobre os eletrodos de carbono vítreo e ouro

Em todos os testes foram utilizados o tampão Britton-Robinson (BR) como eletrólito suporte. A Figura 9 apresenta o comportamento voltamétrico da atrazina em solução de $370 \mu\text{mol L}^{-1}$. O ECV apresentou uma suave ondulação em potencial $-0,79 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Seu desempenho e perfil voltamétrico está de acordo com o encontrado por Svorc, Rievaj e Bustin (2013) que também propuseram um ECV para detecção de atrazina, porém como não apresentou um bom retorno analítico, optaram por utilizar um eletrodo de diamante dopado com boro.

Já o EAu apresentou dois processos de redução em $-1,08 \text{ V}$ e em $-0,85 \text{ V vs Ag/AgCl}$. O ECV apresentou uma resposta analítica inferior ao EAu no sistema proposto, o EAu foi escolhido como eletrodo principal e seguiu para os demais procedimentos.

Figura 9 – Resposta eletroquímica em solução de atrazina $370 \mu\text{mol L}^{-1}$ por VOQ em EAu e ECV. $f = 60 \text{ mV}$, $a = 50 \text{ mV}$, $s = 10 \text{ mV}$.



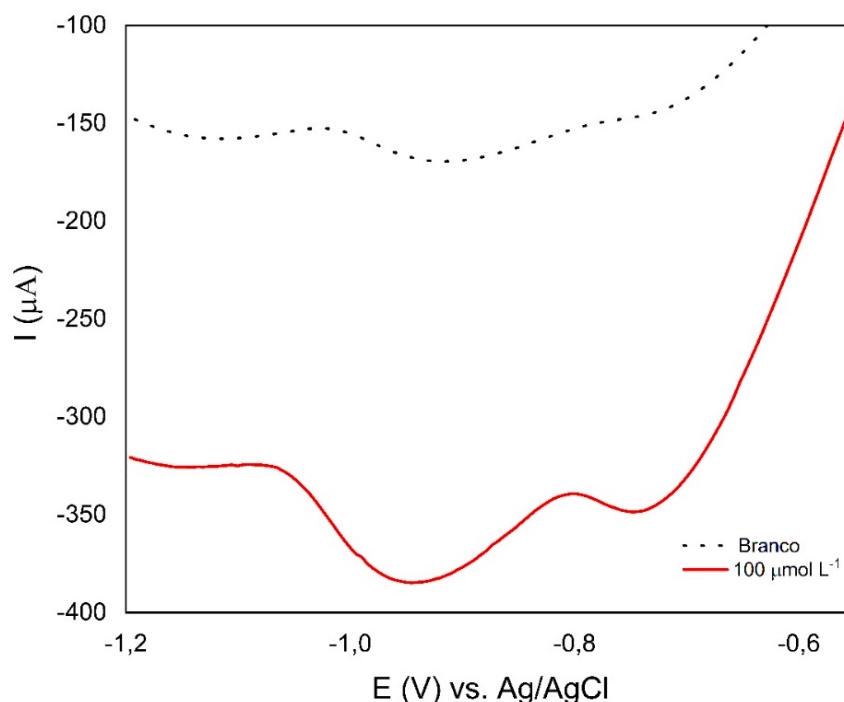
Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

O desempenho do ECV não exclui a possibilidade de sua utilização para detecção de atrazina, porém é necessário a realização de um pré-tratamento a fim de alterar sua superfície. Foi o que Memon et al. (2022) propuseram, onde testaram um ECV e não obtiveram boa resposta analítica, então modificaram sua superfície com nanopartículas de ouro e conseguiram determinar atrazina por voltametria em águas residuais de indústrias de pesticidas.

4.2.2 Perfil voltamétrico da atrazina e efeito do pH

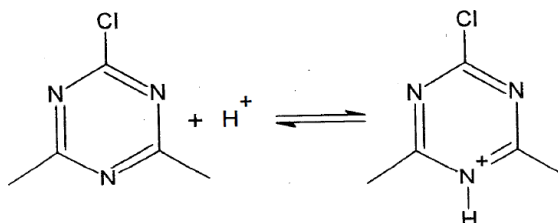
A molécula de atrazina apresenta dois processos principais de redução envolvendo dois elétrons em meio ácido, com um pré-pico em potenciais negativos menores e um pós-pico em potencial negativo maior (Figura 10). Quando o $\text{pH} > \text{pK}$ (1,68), esses picos são precedidos da protonação da atrazina no nitrogênio do anel (Figura 11). Em $\text{pH} < 2$, o processo de redução é controlado por difusão, enquanto entre $\text{pH} 2$ e 4 , o processo de redução é governado pela cinética de protonação. Em valores de pH mais altos, a atrazina não é eletroativa (HIGUERA et al., 2003; POSPISIL et al., 1995).

Figura 10– VOQ em branco (⋯) e em solução de atrazina $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (—). $f = 60 \text{ mV}$, $a = 80 \text{ mV}$, $s = 05 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Figura 11 – Processo de protonação do anel.



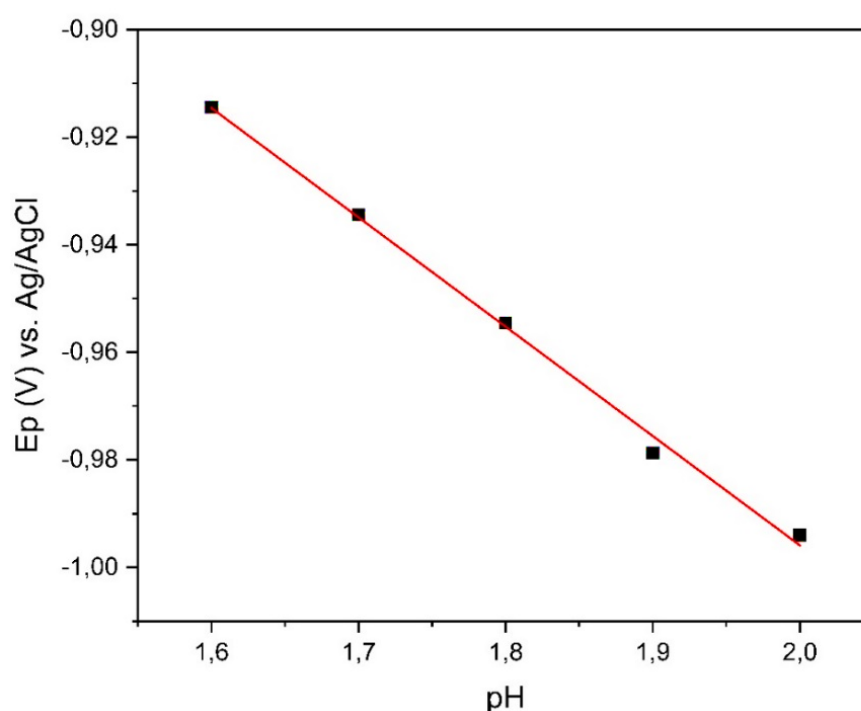
Fonte: Higuera et al., 2003.

A literatura explica que a detecção de atrazina está intimamente relacionada ao pH do meio, afetando os perfis voltamétricos, portanto foi realizado um estudo para verificação da resposta analítica. O intervalo de pH determinado foi de 1,6 a 3,00, com foco na faixa de 1,6 até 2,0. A Tabela 2 apresenta os valores de potencial de pico (E_p) obtidos por voltamogramas de onda quadrada em diferentes valores de pH para a redução da atrazina e a Figura 12 o gráfico dessa relação.

Tabela 2 – Influência do pH no potencial de pico (E_p) para redução de atrazina.

pH	E_p (V)
1,6	-0,914
1,7	-0,934
1,8	-0,955
1,9	-0,979
2,0	-0,994

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Figura 12 – Gráfico do potencial de pico em função do pH. $f = 60$ Hz, $a = 80$ mV, $s = 05$ mV.

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

É possível observar que pequenas alterações no pH refletem nos E_p s, alterando assim os perfis voltamétricos. Os E_p se deslocaram para valores mais negativos com o aumento do pH, indicando que a transferência eletrônica é dependente do pH, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,997. Este resultado está de acordo com os encontrados por Higuera et al. (2003) e por Vaz et al. (1996), que utilizaram voltametria de pulso diferencial e polarografia de pulso diferencial, onde ressaltaram também a dedução de que a variação do E_p com o pH deveria ser linear, com uma inclinação em torno de -60 mV.

Em pH maiores que 2,0 apresentaram perfis assimétricos, tornando-os assim pouco viáveis para fins analíticos, logo, o valor de 1,8 foi definido como pH padrão para análise nas amostras naturais.

A redução de compostos triazínicos, incluindo a atrazina, depende do processo de protonação. Dessa forma, considerando seu $pK=1,68$, é possível calcular a fração de atrazina protonada em pH 1,8 (DEAN; WADE; BARNABAS, 1996). Em estado de equilíbrio, tem-se:



Sendo: K a constante de ionização com valor de $10^{-1,68}$, $[H^+]$ a concentração hidrogeniônica com valor de $10^{-1,8}$, $[A^-]$ a concentração de atrazina não protonada e $[HA]$ a concentração de atrazina protonada.

A concentração analítica de atrazina tomada como base de cálculo é de 1 mol L^{-1} . Logo, $[HA] + [A^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, ou $[A^-] = 1 - [HA]$. Realizando a substituição na equação 01, obtemos:

$$K = \frac{[H^+](1 - [HA])}{[HA]} \quad (2) \quad \rightarrow \quad \frac{K}{[H^+]} = \frac{1 - [HA]}{[HA]} \quad (3)$$

Substituindo os valores de K e $[H^+]$:

$$\frac{10^{-1,68}}{10^{-1,8}} = \frac{1 - [HA]}{[HA]} \quad (4) \quad \rightarrow \quad 1,32 [HA] = 1 - [HA]$$

$$2,32 [HA] = 1$$

$$[HA] = 0,43 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[A^-] = 0,57 \text{ mol L}^{-1}$$

Os cálculos retornaram que a fração protonada da atrazina em pH 1,8 foi de aproximadamente 43%. Não existe uma relação linear entre os valores das correntes de pico com variação do pH, porém isso justifica ter ocorrido um maior valor de I_p em 1,8 e sem flutuações nos valores. Essas flutuações foram observadas em outros valores de pH que obtiveram maior I_p do que em 1,8.

4.2.3 Separação das componentes das correntes e estudo de variação da frequência

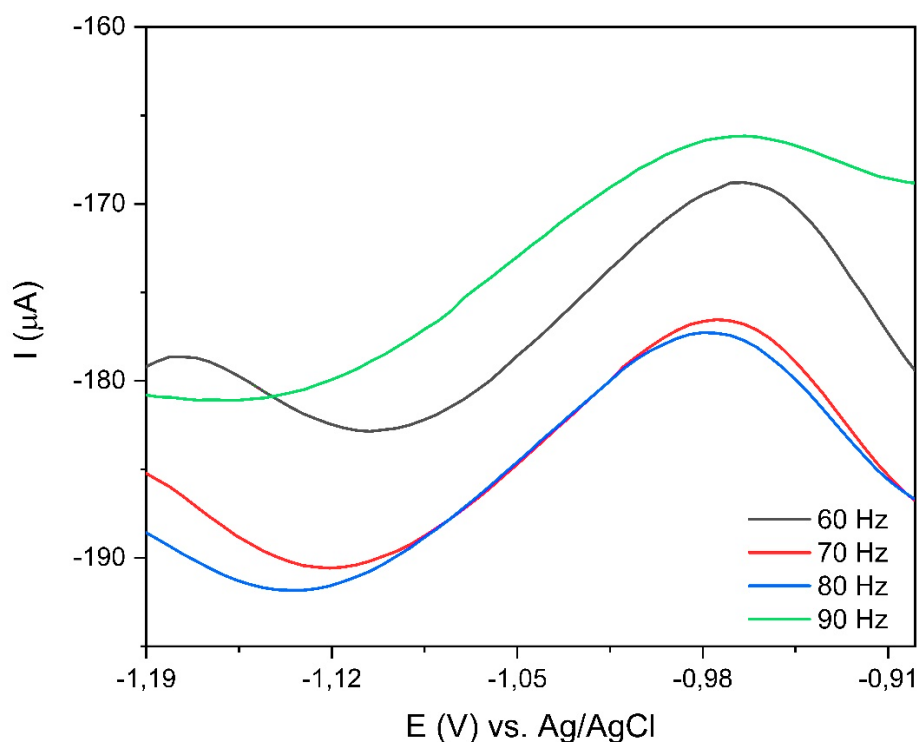
Na VOQ a corrente final obtida é (ΔI) resultante entre duas correntes de varredura: no sentido direto (I_d) e no sentido reverso (I_r).

$$\Delta I = I_d - I_r \quad (5)$$

A separação das correntes em suas componentes é um meio utilizado para diagnosticar do tipo de reação do sistema, verificando a reversibilidade. Outra ferramenta que pode ser utilizada para este fim é o estudo da frequência aplicada de pulsos potenciais, visto que avaliar sua alteração fornece informações importantes sobre o grau de reversibilidade.

A frequência é uma das variáveis mais importantes em VOQ, pois é capaz de determinar a intensidade do sinal e assim a sensibilidade desejada na análise. Desta forma, um estudo da influência da variação de frequência foi realizado em uma solução de atrazina $370 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 2,1, no intervalo de 60 a 90 Hz (Figura 13). Valores baixos de frequência não foram realizados a fim de evitar ruídos oriundos do circuito eletrônico, já que interferem mais fortemente nas respostas em velocidades muito baixas.

Figura 13 – Estudo de otimização da frequência em VOQ em atrazina $370 \mu\text{mol L}^{-1}$. $a = 80 \text{ mV}$, $s = 05 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

A variação da frequência alterou os valores de E_p e I_p , conforme apresentado na Tabela 3. O maior valor de I_p se deu na frequência de 60 Hz, decaindo após isso. Em frequências

maiores observa-se deslocamento dos Eps, alterando a faixa de trabalho e um notável alargamento dos picos.

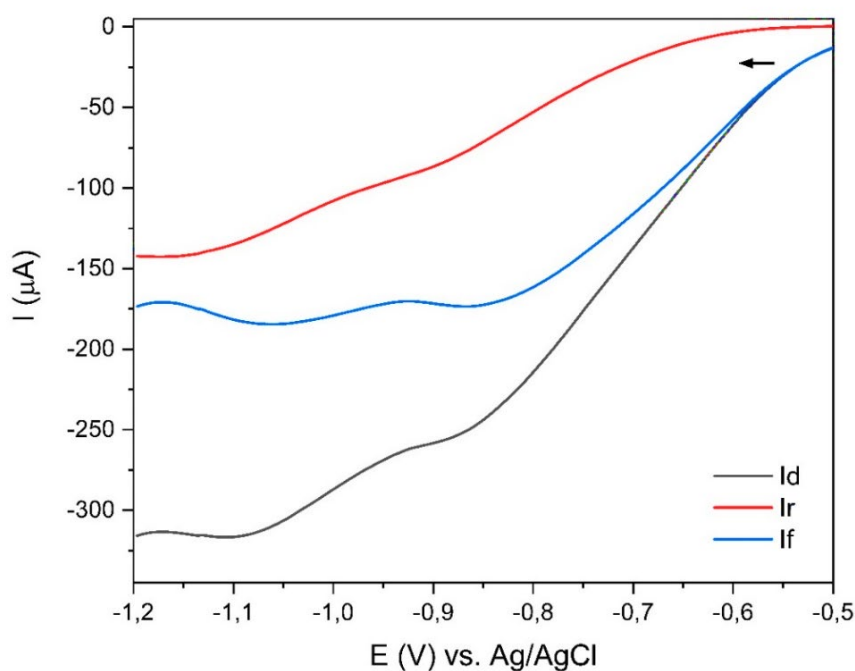
Tabela 3 – Valores de corrente e potencial de pico com variação da frequência.

Frequência (Hz)	Ep (V)	Ip (μ A)
60	-1,09	-8,80
70	-1,11	-7,96
80	-1,13	-7,29
90	-1,14	-5,07

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Para uma melhor avaliação da natureza da reação, a Figura 14 apresenta a separação dos componentes da corrente.

Figura 14 – Voltamograma da corrente direta (Id), reversa (Ir) e final (If), por onda quadrada em solução de atrazina, pH 2,1. $f = 60$ Hz, $a = 80$ mV, $s = 05$ mV.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Por meio da decomposição das correntes é perceptível que o sistema tende mais a irreversibilidade, pois as correntes geradas na varredura direta e total são próximas e a corrente gerada pela varredura reversa é mínima.

O estudo realizado por Higuera et al. (1999) identificou que durante a redução dos compostos de triazínicos, forma-se um intermediário instável que é estabilizado pela liberação de Cl^- . A varredura reversa provavelmente ocorre a partir da oxidação desse intermediário, o que requer detecção rápida devido à sua instabilidade, para o qual devem ser utilizadas altas

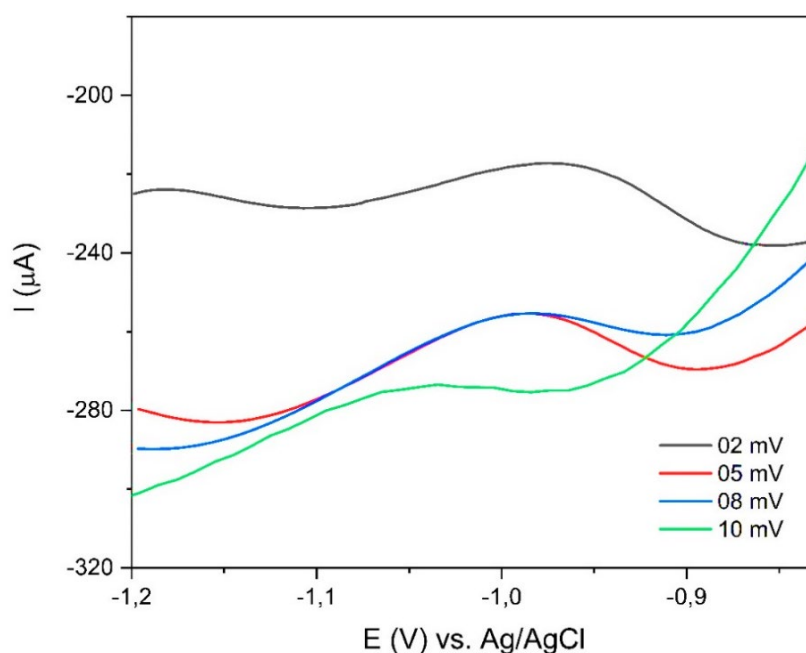
frequências de onda quadrada. Isso justifica a possibilidade da atrazina apresentar comportamento reversível em valores de alta frequência e comportamento irreversível em valores de frequência mais baixos onde não foram detectados intermediários. O que corrobora a pesquisa de Santos, Abate e Masini (2004), onde ao determinar atrazina por VOQ com eletrodo de gota pendente de mercúrio se depararam com um sistema irreversível a 10 Hz e reversível a 400 Hz. Isso revela a necessidade de estudos futuros a fim de testar valores de frequência mais altos em EAu.

4.2.4 Variação do incremento de varredura

Na VOQ a velocidade efetiva é o produto da frequência e do incremento de varredura. Portanto, incrementos de varredura maiores podem aumentar o sinal adquirido, melhorando assim a sensibilidade do método. Contudo, para incrementos maiores, os picos obtidos podem ser alargados e, portanto, a resolução do voltamograma pode ser afetada.

Na Figura 15 são apresentados os voltamogramas ao variar o incremento na faixa de 02 a 10 mV.

Figura 15 – Voltamogramas de onda quadrada para verificação da alteração do parâmetro incremento na solução atrazina a $370 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR (pH 2,0). $f = 90 \text{ Hz}$, $a = 110 \text{ mV}$.



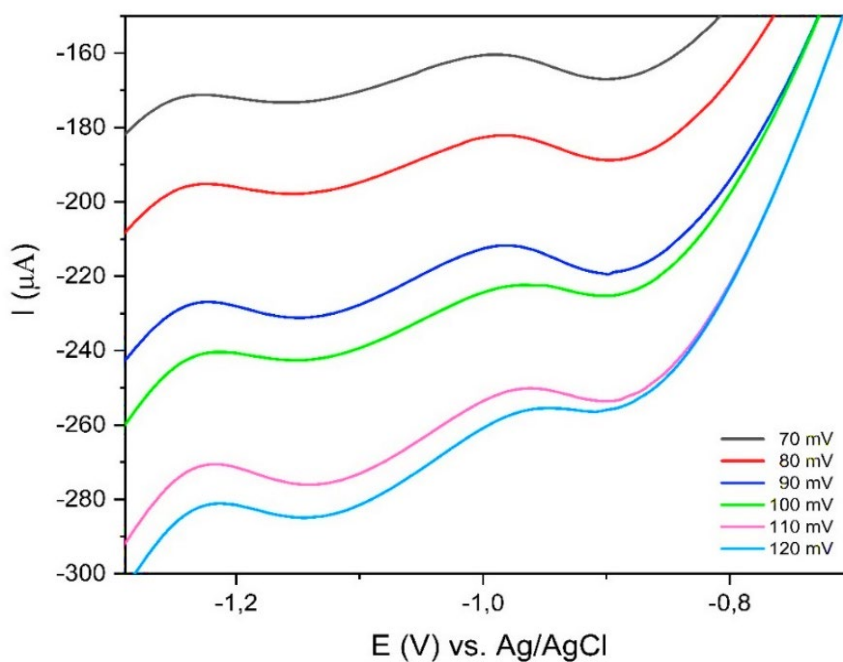
Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Com o aumento do incremento, houve deslocamento da faixa de trabalho. Com incremento de 05 mV o pico de redução ficou mais evidenciado e com maior valor em relação à 02 mV. A partir de 08 mV houve notáveis alargamentos, o que significa prejuízo à seletividade.

4.2.5 Variação da amplitude de pulso

A variação da amplitude de pulso é um parâmetro que também deve ser otimizado, pois pode afetar a sensibilidade analítica. A Figura 16 apresenta o efeito de sua variação no intervalo de 70 a 120 mV.

Figura 16 – Estudo da variação do parâmetro amplitude na solução atrazina a $370 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR (pH 2,0). $f = 90 \text{ Hz}$, $s = 05 \text{ mV}$.

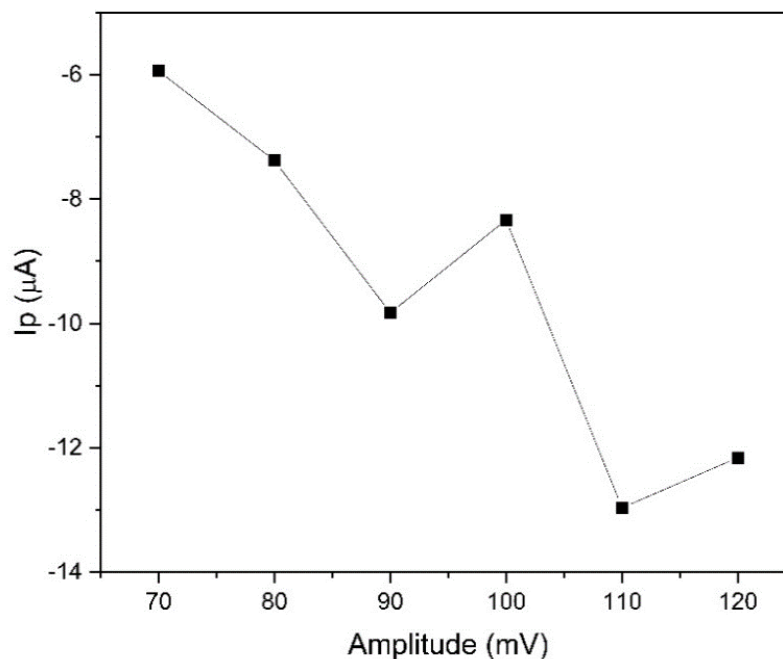


Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Ao variar a amplitude de 70 a 120 mV, observa-se que até 90 mV ocorre um aumento nos valores de I_p . Após isso o valor decresce e aumenta bruscamente em 110 mV, sendo possível essa visualização na Figura 17. Acima de 100 mV, as correntes sofrem flutuações, tornando menos viáveis análises nessa faixa.

Com frequência de 90 Hz e incremento de 05 mV, aparentemente o melhor valor para amplitude seria de 90 mV, porém como o valor da frequência foi otimizado e fixado em 60 Hz e incremento 05, a melhor amplitude foi de 80 mV, com maiores valores de I_p e mais estáveis.

Figura 17 – Variação da I_p em função da amplitude de pulso. $f = 90$ Hz, $s = 05$ mV.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

4.3 CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Após a otimização dos parâmetros da VOQ: frequência e amplitude de pulsos e incremento de varredura, os valores escolhidos são apresentados na Tabela 4. Os estudos realizados de otimização de parâmetros e pH são cruciais para obtenção das melhores condições experimentais com intuito de detectar atrazina.

Tabela 4 – Intervalos estudados e valores escolhidos

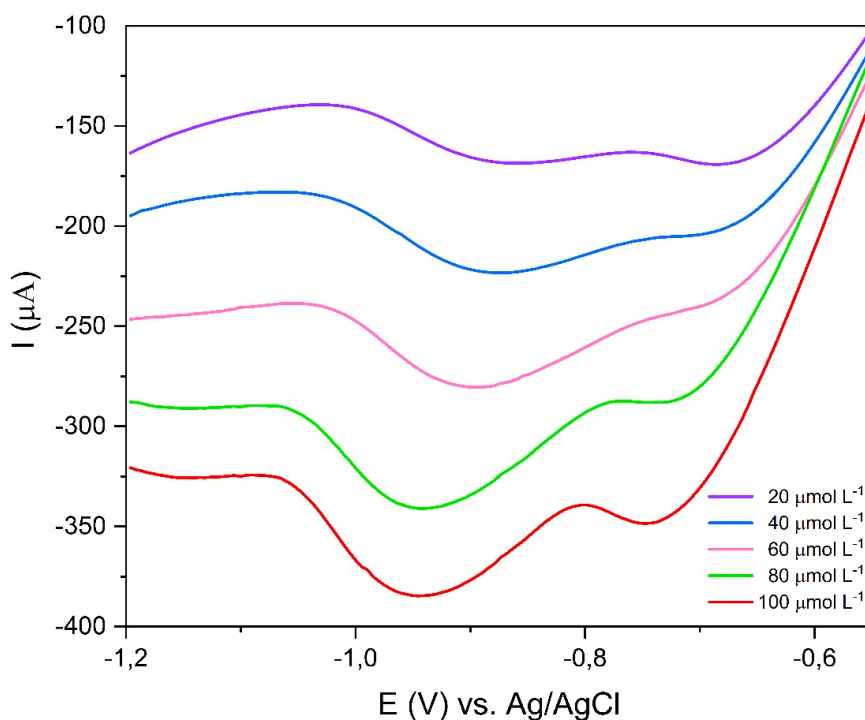
Parâmetro	Intervalo de estudo	Valor escolhido
Frequência (Hz)	60-90	60
Amplitude (mV)	70-120	80
Incremento (mV)	02-10	05

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

A linearidade é a capacidade de um método produzir respostas analíticas que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito. Para o estabelecimento da linearidade,

foram realizadas análises com valores de concentrações diferentes de atrazina para as soluções preparadas, em triplicata. A Figura 18 apresenta voltamogramas de solução de atrazina no intervalo de concentração de 20 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em solução tampão BR pH 1,8. A Tabela 5 apresenta os valores médios de I_p em cada uma dessas concentrações.

Figura 18 – Voltamograma de onda quadrada com diferentes concentrações de atrazina (20, 40, 60, 80 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em solução tampão BR (pH 1,8) no EAU. $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 80 \text{ mV}$, $s = 05 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Observa-se que o valor da I_p possui um aumento linear ao aumento da concentração de atrazina e que também há um pequeno deslocamento nos Eps.

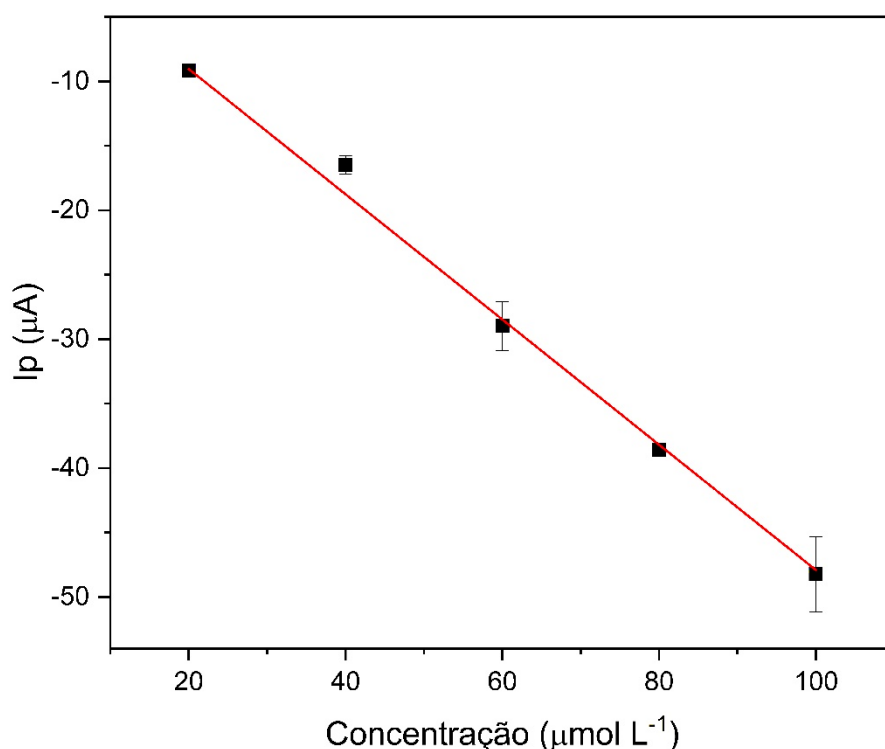
Tabela 5 – Concentrações de atrazina e valores médios de I_p .

Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	I_p (μA)
20	-9,17
40	-16,47
60	-28,98
80	-38,57
100	-48,24

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

A curva analítica é apresentada na Figura 19. A equação da reta é dada por: $y = a + b \cdot x$, onde $I_p (\mu A) = 6,85135 \cdot 10^{-7} + -4,86002 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{atrazina}}$. O valor do coeficiente de determinação (r^2) foi 0,996. Os voltamogramas cíclicos e as correntes de pico dessa curva analítica estão apresentados na Figura 18.

Figura 19 – Relação da I_p com concentração de atrazina (20, 40, 60, 80 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$); $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 80 \text{ mV}$, $s = 05 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

4.3.1 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) pode ser definido como a menor quantidade possível de analito em uma amostra que pode ser detectada, mas sem necessidade de ser quantificada, e ainda dar uma resposta significativa em comparação ao branco. Seu cálculo se dá pela Equação 06.

O limite de quantificação (LQ) apresenta a menor quantificação possível do analito que pode ser determinado dentro das condições estabelecidas do método. Esse valor confere uma confiabilidade de 99%, visto que é um valor determinado sem que o limite do equipamento tenha sido atingido. Seu cálculo se dá pela Equação 07.

$$LD = \frac{3 \cdot Sb}{b} \quad (6)$$

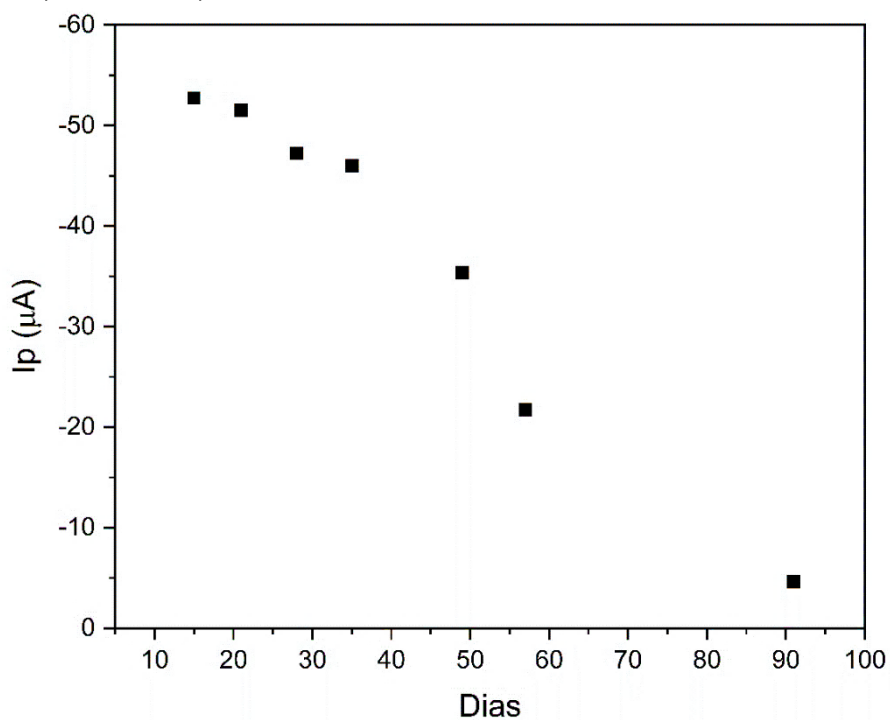
$$LQ = \frac{10 \cdot Sb}{b} \quad (7)$$

Em que: Sb é desvio padrão da corrente de 10 varreduras do branco no mesmo potencial onde ocorre a redução da atrazina e b é o valor do coeficiente angular, ou seja, a inclinação da curva analítica. O método proposto com EAU por meio de VOQ apresentou LD de $5,33 \mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de $17,76 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE DA ATRAZINA

A fim de verificar o comportamento eletroquímico da atrazina com o decorrer do tempo, uma amostra de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi submetida a VOQ em um período de 100 dias (Figura 20).

Figura 20 – Relação da corrente de pico obtida por VOQ com decorrer dos dias; $100 \mu\text{mol L}^{-1}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 80 \text{ mV}$, $s = 05 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

As I_p se mostraram praticamente constantes nas duas primeiras semanas, com decaimento notável somente após 15 dias. É possível observar que este decaimento do sinal se

manteve com o passar dos dias, tendo o último sinal detectável registrado no dia 91. O teste realizado no 100º dia já não apresentou resposta eletroquímica.

Santos (2015) levantou que a estabilidade depende da natureza da amostra, já que não é uma regra o decaimento linear do sinal ao se tratar de atrazina, sendo possível obtenção de valores aleatórios principalmente até a segunda semana. Isso se dá devido a possibilidade de formação de desiltilatrazina, proveniente da degradação biológica da atrazina. A desiltilatrazina é eletroativa nas mesmas condições e sua presença pode resultar em um acréscimo do sinal de até 36%.

4.5 DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA EM ÁGUAS NATURAIS

Após a construção da curva analítica de atrazina em água pura com condições otimizadas, foram realizados testes utilizando-se as amostras de águas superficiais coletadas no córrego Lanoso, em Uberaba – MG. Logo após as medições em VOQ, as mesmas amostras foram submetidas a análises no espectro UV-Vis para comparação dos resultados e validação do método proposto.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos em ambas as análises.

Tabela 6 – Comparação dos resultados obtidos para amostras naturais de água. Média dos experimentos realizados em triplicata.

Concentração adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração encontrada por espectro Uv-Vis ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração encontrada por VOQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
0	13,82	16,24
20	20,98	30,13
40	47,79	42,60
80	83,12	85,71

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

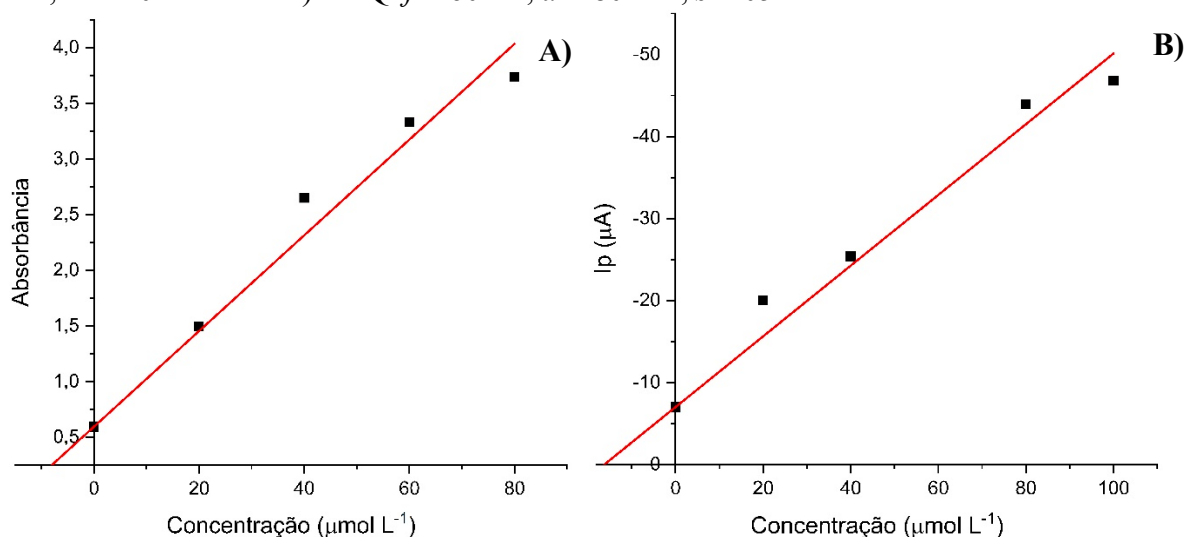
Foram devidamente detectados valores de resposta significativos em ambos os métodos, mostrando que havia atrazina nas amostras de águas naturais. As demais amostras em que houve adição do padrão de atrazina também responderam, com uma pequena variação. Estes valores obtidos provavelmente variam devido a interação da atrazina com a matéria orgânica presente na água, destacando o ácido húmico, que é o principal componente em águas naturais, solos e sedimentos (SANTOS; ABATE; MASINI, 2004). Tal interação também foi reportada por Armstrong e Konrad (1974), Martin-Neto et al. (2001), Moreau-Kerveran e Mouvet (1998),

Wang, Gamble e Langford (1991). Armstrong e Konrad (1974) apontaram ainda que os valores de pH mais baixos necessários para a redução da atrazina, facilitam esta interação por permitir a criação de pontes de hidrogênio entre os grupos carboxílicos protonados existentes no ácido húmico e os nitrogênios presentes no anel da atrazina.

Os resultados de ambas técnicas foram submetidos ao teste t para comparação, adotando 95% de confiança (MILLER; MILLER, 2010). O teste retornou o valor de t crítico maior do que o de t calculado, em vista disso conclui-se que não existe evidência de diferenças significativas entre os resultados obtidos.

Os gráficos de recuperação da atrazina em ambas técnicas são apresentadas na Figura 21. A análise no espectro retornou um r^2 de 0,993 e no método eletroquímico proposto com EAu um r^2 de 0,992.

Figura 21 – Curva analítica obtida para atrazina em amostras naturais em: A) Espectro UV-Vis, $\lambda = 220$ nm e em B) VOQ. $f = 60$ Hz, $a = 80$ mV, $s = 05$ mV.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

O teste de recuperação é uma das formas existentes de verificar a exatidão do método analítico. Os valores de recuperação para a atrazina em ambas as técnicas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Recuperação total de atrazina em águas naturais.

Método analítico	Concentração total recuperada (µmol L⁻¹)	% de Recuperação
Espectro UV-Vis	137,21	98
VOQ	143,82	103

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

Foi adotado o método de adição de padrão a fim de minimizar o efeito matriz. Os valores obtidos apresentaram recuperações entre 98 e 103% entre as duas técnicas. Os valores de recuperação foram comparados estatisticamente por meio do teste t para avaliação da média entre duas amostras (MILLER; MILLER, 2010). Resultando um valor de t de -0,086 para um nível de significância de 95%, ou seja, não apresentam evidências de diferenças significativas entre os resultados obtidos pelo espectro UV-Vis e VOQ com EAu.

A Tabela 8 apresenta métodos propostos em estudos anteriores com diferentes técnicas e eletrodos para detecção de atrazina.

Tabela 8 – Comparação do método proposto para determinação de atrazina com métodos relatados anteriormente.

Eletrodo de trabalho	Técnica	LD	Amostra	Referência
Eletrodo de ouro	VOQ	$5,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Água de rio	Este trabalho.
Eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE)	VOQ de Injeção Sequencial	$2,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Água de rio	Santos; Silva; Masini, 2005.
Eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE)	VOQ	$9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Água de rio	Santos; Abate; Masini, 2004.
Eletrodo de filme de bismuto	Voltametria adsorbtiva de redissolução por pulso diferencial	$1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Águas naturais	Figueiredo-Filho et al., 2012.
Eletrodo de diamante dopado com boro	VOQ	$1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Água de rio	Svorc; Rievaj; Bustin, 2013.

Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

É possível observar que todas as técnicas apresentam excelentes valores de LD, porém eletrodos de mercúrio são altamente tóxicos. Já eletrodo de filme de bismuto apresenta uma boa alternativa e sem aumentar a quantidade de resíduos tóxicos produzidos, assim como o eletrodo de diamante dopado com boro. Porém a obtenção deste eletrodo pode ser dificultada devido a seu custo em geral mais alto quando comparado a outros.

O EAU apresentou LD com valores não muito maiores em relação aos métodos citados, porém com a vantagem de não ser uma alternativa potencialmente tóxica, com baixo custo e sem a necessidade de nenhum procedimento anterior a medida a fim de alterar sua superfície. Além disso, ainda há a possibilidade promissora de se utilizar altas frequências na VOQ e reduzir ainda mais o LD, além de testar outras técnicas voltamétricas e verificar sua resposta. Pode-se afirmar que o método proposto utilizando o EAU sem pré-tratamento apresentou como uma boa alternativa aos métodos tradicionais, com capacidade de detectar atrazina em águas naturais com sensibilidade, rapidez e excelente robustez.

5 CONCLUSÕES

Os eletrodos de trabalho foram comparados e o EAU apresentou resultados mais satisfatórios na oxirredução da solução de ferro/ferricianeto de potássio em relação ao ECV. O comportamento eletroquímico do herbicida atrazina foi estudado pela primeira vez em um eletrodo de ouro sem qualquer tipo de pré-tratamento ou alteração de superfície por meio de voltametria de onda quadrada. O estudo foi realizado também com um eletrodo de carbono vítreo, porém este não apresentou boa resposta analítica.

Os melhores perfis voltamétricos foram obtidos com frequência da onda quadrada de 60 Hz, amplitude de 80 mV e incremento de 05 mV em pH 1,8. Nestas condições a atrazina apresentou um pré-pico em potenciais negativos menores e um pico principal em potencial negativo maior, que variou de -0,88 a -0,95 V vs. Ag/AgCl. Apresentou características de processo irreversível, com a fração protonada da atrazina de aproximadamente 43%. Os limites de detecção e quantificação obtidos com o EAU foram de 5,33 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de 17,76 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Foi verificado que atrazina pode ser detectada em meio aquoso em até 90 dias a depender da concentração e natureza da amostra.

Foram analisadas amostras de águas superficiais do córrego Lanoso em Uberaba – MG por VOQ com o EAU, assim como por espectrofotometria UV-Vis para comparação dos resultados e validação do método proposto. Foram detectadas concentrações de atrazina nas amostras, com recuperação de 103% e r^2 de 0,992 para VOQ e 98% e r^2 de 0,993 pelo espectro Uv-Vis. Análise estatística pelo teste t confirmou que não há diferença significativa entre os métodos. A utilização do EAU com VOQ mostrou-se eficiente para a determinação do atrazina em águas naturais, porém testes posteriores poderão ser realizados em valores de frequência entre 300 e 400 Hz a fim de melhorar ainda mais a sensibilidade do método.

Desta forma, pode-se concluir que o EAU sem pré-tratamento ou alteração de superfície pode ser empregado para detecção de atrazina em águas naturais, tornando possível seu uso para análises de rotina a fim de monitoramento, como alternativa ao emprego das técnicas cromatográficas ou espectroscópicas.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, Vol. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
- AKERMAN, F. The Economics of Atrazine. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, Vol. 13, n. 4, p. 441-449, 2007.
- AHKIN CHIN TAI, J. *et al.* Developmental atrazine exposure in zebrafish produces the same major metabolites as mammals along with altered behavioral outcomes. **Neurotoxicology and Teratology**, Vol. 85, p. 106971, 2021.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 01-21, 2003. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9609/5030>>. Acesso em: 02 set. 2022.
- AMORELLO, D.; ORECCHIO, S. Micro-determination of dithiocarbamates in pesticide formulations using voltammetry. **Microchemical Journal**, Vol. 110, p. 334-339, 2013.
- ANNU; *et al.* Cellulose fabricated pencil graphite sensor for the quantification of hazardous herbicide atrazine. **Diamond and Related Materials**, Vol. 105, 2020.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **RE Nº 2080/2019**, Brasília, DF, 2019. Disponível em <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 25 out. 2022.
- ARMSTRONG, D.E.; KONRAD, J.G. (1974). Nonbiological Degradation of Pesticides. *In*: GUENZI, W.D. (Ed.). **Pesticides in Soil and Water**. Madison: Soil Science Society of America, 1974. Cap. 7, p. 123-131. ISBN: 978-08-911-8756-1.
- ARNOLD, S. M.; HICKEY, W. J.; HARRIS, R. F. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification. **Environmental Science and Technology**, Vol. 29, n. 8, p. 2083-2089, 1995.
- BORMAN, S. A. New Electroanalytical Pulse Techniques. **Analytical Chemistry**, Vol. 54, n. 6, p. 698-705, 1982.
- BOUAID, A. *et al.* Solid-phase microextraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in soil samples by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, Vol. 939, n. 1-2, p. 13-21, 2001.
- BRASIL. **IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**. Relatórios de comercialização de agrotóxicos, 2020. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>>. Acesso em 12 ago. 2022.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, 18 mar. 2005. Disponível em <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>>. Acesso em 30 out. 2022.

- BRASIL. Resolução Diretoria Colegiada ANVISA nº 166/2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, seção 1, n. 141, p. 87-89, 25 jul. 2017.
- BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Vol. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.
- CAMACHO, W. R. A.; COLMENARES, J. M. G.; ACUÑA, S. P. C. Estimación del riesgo de contaminación de fuentes hídricas de pesticidas (Mancozeb y Carbofuran) en Ventaquemada, Boyacá – Colombia. **Acta Agronomica**, Vol. 65, n. 4, p. 368-374, 2016.
- CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté – SP, Vol.8, n. 1, 2013. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v8n1/10.pdf>>. Acesso em 23 ago. 2022.
- CASSADA, D. A. *et al.* Determination of atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in water and sediment by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Vol. 287, n. 1–2, p. 7–15, 1994.
- CAVAS, T. In vivo genotoxicity evaluation of atrazine and atrazine-based herbicide on fish *Carassius auratus* using the micronucleus test and the comet assay. **Food and Chemical Toxicology**, Vol. 49, n. 6, p. 1431–1435, 2011.
- CHANG, H. W. *et al.* Electrochemical Organophosphorus Pesticide Detection Using Nanostructured Gold-Modified Electrodes. **Sensors**, Vol. 22, n. 24, 2022.
- CHENG, Y. *et al.* Combined effects of mulch film-derived microplastics and atrazine on oxidative stress and gene expression in earthworm (*Eisenia fetida*). **Science of the Total Environment**, Vol. 746, 2020.
- CHUC, N. V. *et al.* Electrochemical Immunosensor for Detection of Atrazine Based on Polyaniline/Graphene. **Journal of Materials Science and Technology**, Vol. 32, n. 6, p. 539–544, 2016.
- COLOMBO, M. F.; GALO, A. L. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, Vol. 32, n. 2, p. 488-492, 2009.
- COSTA, D. J. E; *et al.* Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 789, p. 100-107, 2017.
- DEAN, J. R.; WADE, G.; BARNABAS, I. J. Determination of triazine herbicides in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, Vol. 733, p. 295–335, 1996.
- DESTRO, A. L. F. *et al.* Effects of subchronic exposure to environmentally relevant concentrations of the herbicide atrazine in the Neotropical fish *Astyanax altiparanae*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Vol. 208, n. 11, 2021.
- DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, mato grosso – análise preliminar. **Química Nova**, Vol. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

- FERREIRA, D. C. **Imunossensor para diagnóstico da anaplasmoze bovina a partir de plataforma de grafite funcionalizada com poli (ácido 3-hidroxibenzóico)**. 2015. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.78>>. Acesso em: 05 ago. 2022.
- FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; AZZI, D. C.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Determination of Atrazine in Natural Water Samples by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry Using a Bismuth Film Electrode. **Electroanalysis**, Vol. 24, n. 2, p. 303 – 308, 2012.
- FLOOD, S.; BURKHOLDER, J. A.; COPE, G. Assessment of atrazine toxicity to the estuarine phytoplankter, *Dunaliella tertiolecta* (Chlorophyta), under varying nutrient conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, Vol. 25, n. 12, p. 11409–11423, 2018.
- FOGUEL, M. V.; ULIANA, C. V.; TOMAZ, P. R.U.; *et al.* Avaliação da limpeza de CDtrodo construídos a partir de CD de ouro gravável/fita adesiva de galvanoplastia. **Eclética Química**, Vol. 34, n. 2, p. 59–66, 2009.
- GARCIA, A. F.; ROLLEMBERG, M. do C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. **Química Nova**, Vol. 30, n. 7, p. 1592-1596, 2007.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, Vol. 26, n. 7–8, p. 483–495, 2001.
- GUZSVÁNY, V. J.; GAÁL, F. F; BJELICA, L. J.; OKRÉSZ, S. N. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Vol. 70, n. 5, p. 735-743, 2005.
- HASSANI, S. *et al.* Novel label-free electrochemical aptasensor for determination of Diazinon using gold nanoparticles-modified screen-printed gold electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, Vol. 120, p. 122–128, 2018.
- HAYES, T. B. *et al.* Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Vol. 107, n. 10, p. 4612-4617, 2010.
- HAYES, T. B. *et al.* Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Vol. 99, n. 8, p. 5476–5480, 2002.
- HIGUERA, M. J.; MONTOYA, M. R.; GALVÍN, R. M.; MELLADO, J. M. R. Contribution to the study of the electroreduction of 2-chloro-4,6-di(ethylamino)-1,3,5-triazine (simazine) on mercury electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 474, n. 2, p. 174–181, 1999.
- HIGUERA, M. J.; MONTOYA, M. R; GALVÍN, R. M.; MELLADO, J. M. R. Some aspects on the electrochemical behaviour atrazine and propazine on mercury electrodes. **Bulletin of Electrochemistry**, Vol. 19, n. 11, p. 513–520, 2003.
- JAVARONI, R.C.A.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solos preparados para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, Vol. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

- KARDAS, F. *et al.* Electrochemical detection of atrazine in wastewater samples by copper oxide (CuO) nanoparticles ionic liquid modified electrode. **Journal of Molecular Liquids**, Vol. 248, p. 360–363, 2017.
- KEAY, R. W.; MCNEIL, C. J. Separation-free electrochemical immunosensor for rapid determination of atrazine. **Biosensors and Bioelectronics**, Vol. 13, n. 9, p. 963–970, 1998.
- KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Vol. 60, n. 9, p. 702–706, 1983.
- KUKLENYIK, Z. *et al.* Two-dimensional high-performance liquid chromatography separation and tandem mass spectrometry detection of atrazine and its metabolic and hydrolysis products in urine. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, Vol. 901, p. 1–8, 2012.
- LASSERE, J. P. *et al.* Effects of the endocrine disrupting compounds atrazine and PCB 153 on the protein expression of MCF-7 human breast cancer cells. **Toxicology Letters**, Vol. 180, p. 122, 2008.
- LIU, G. *et al.* Spectrophotometric and visual detection of the herbicide atrazine by exploiting hydrogen bond-induced aggregation of melamine-modified gold nanoparticles. **Microchimica Acta**, Vol. 182, n. 11–12, p. 1983–1989, 2015.
- LIU, Y. *et al.* Effects of the long-term application of atrazine on soil enzyme activity and bacterial community structure in farmlands in China. **Environmental Pollution**, Vol. 262, 2020.
- LÓPEZ-FERNÁNDEZ, O. *et al.* Voltammetric analysis of mancozeb and its degradation product ethylenethiourea. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 758, p. 54–58, 2015.
- LOVIĆ, J. D. *et al.* An investigation of tebuconazole degradation using a gold electrode. **Comptes Rendus Chimie**, Vol. 19, n. 5, p. 639–645, 2016.
- MARTIN-NETO, L. *et al.* On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **Journal of Environmental Quality**, Vol. 30, n. 2, p. 520–525, 2001.
- MEMON, S. S.; WARIS, M.; SIDHU, A. R.; ZAQA, M. Atrazine Voltammetric Determination in the Pesticide Industries Wastewater by Gold Nanoparticles at a Modified Glassy Carbon Electrode. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Vol. 40, n. 5, p. 363–372, 2022.
- MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Ed: 6. Londres: Pearson, 2010.
- MOREAU-KERVÉVAN, C.; MOUVET, C. Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components. **Journal of Environmental Quality**, Vol. 27, n. 1, p. 46–53, 1998.
- NAGARAJU, B.; RATHNAMMA, V. V. Gas liquid chromatography-flame ionization detector (GLC-FID) residue analysis of carbamate pesticide in freshwater fish *Labeo rohita*. **Toxicology Research**, Vol. 3, p. 177–183, 2014.
- NOORI, J. S.; MORTENSEN, J.; GETO, A. Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review. **Sensors**, Vol. 20, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1424-8220/20/8/2221>>. Acesso em 17 ago. 2022.
- NURDIN, M.; ARHAM, Z.; RAHAYU, S.; SALIM, L. O. A.; MAULIDIYAH, M. Electroanalytical Performance of Graphene Paste Electrode Modified Al(III)-TiO₂

Nanocomposites in Fipronil Solution. **Journal of Chemical Engineering and Environment**, Vol. 15, n. 2, p. 71-78, 2020.

NURDIN, M. *et al.* Highly sensitive fipronil pesticide detection on ilmenite (FeO.TiO₂)-carbon paste composite electrode. **Surfaces and Interfaces**, Vol. 16, p. 108–113, 2019.

PACHECO, W. F.; *et al.* Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, Vol. 05, n. 4, p. 516-537, 2013.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, B. *et al.* Direct competitive immunosensor for Imidacloprid pesticide detection on gold nanoparticle-modified electrodes. **Talanta**, Vol. 209, n. October 2019, p. 120465, 2020.

PÉREZ-LUCAS, G.; VELA, N.; AATIK, A. E.; NAVARRO, S. Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. *In*: Edited by LARRAMENDY, M.; SOLONESKI, S. **Pesticides: Use and Misuse and Their Impact in the Environment**. Londres: IntechOpen, 2019. Cap. 3, p. 45-72.

PERKAMPUS, H. H. UV-VIS Spectroscopy and its Applications, **Springer Verlag**. Berlin, 1992.

PRIMEL, E. G., *et al.* Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, Vol. 28, n. 04, p. 605-609, 2005.

POONIA, K. *et al.* Photocatalytic degradation aspects of atrazine in water: Enhancement strategies and mechanistic insights. **Journal of Cleaner Production**, Vol. 367, n. 7, 2022.

POSPISIL, L.; TRSKOVFI, R.; FUOCO, R.; COLOMBINI, M. P. Electrochemistry of s-triazine herbicides: reduction of atrazine and terbutylazine in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 395, p. 189-193, 1995.

PUBCHEM. **National Center for Biotechnology Information**. Compound Summary for CID 2256, Atrazine. 2022. National Institutes of Health of United States of America. Disponível em: < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256#section=Toxicity>>. Acesso em: 05 ago. 2022.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, Vol. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

ROSTAMI, S. *et al.* Current methods and technologies for degradation of atrazine in contaminated soil and water: A review. **Environmental Technology and Innovation**, Vol. 24, 2021.

SÁNCHEZ, V. *et al.* Assessing the phytoremediation potential of crop and grass plants for atrazine-spiked soils. **Chemosphere**, Vol. 185, p. 119–126, 2017.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C.E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, Vol. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SANTOS, L. B. O. dos. **Desenvolvimento de metodologias para determinação de resíduos de atrazina em solos e águas naturais empregando técnicas eletroanalíticas**. 2015. 143 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2015.

- SANTOS, L. B.O. dos; ABATE, G.; MASINI, J. C. Determination of atrazine using square wave voltammetry with the hanging mercury drop electrode (HMDE). **Talanta**, Vol. 62, p. 667-674, 2004.
- SANTOS, L. B. O. dos; SILVA, M. S P; MASINI, J. C. Developing a sequential injection-square wave voltammetry (SI-SWV) method for determination of atrazine using a hanging mercury drop electrode. **Analytica Chimica Acta**, Vol. 528, p. 21–27, 2005.
- SANTOS, T. G.; MARTINEZ, C. B. R. Atrazine promotes biochemical changes and DNA damage in a Neotropical fish species. **Chemosphere**, Vol. 89, n. 9, p. 1118–1125, 2012.
- SILVA, A. L.; SILVA, Q. G. da; KUBOTA, L. T.; TANAKA, A. T. Determinação de catequinas por eletrodo de carbono impresso modificado com nanotubo de carbono funcionalizado. **Eclética Química**, Vol. 40, p. 52-61, 2015.
- SILVA, M. D. da; PERALBA, M. do C. R.; MATTOS, L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba – PR, Vol. 13, 2003.
- SINGH, S. *et al.* Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**, Vol. 16, n. 1, p. 211–237, 2018.
- SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, **Editora Thomson**, São Paulo-SP, 2006.
- SONG, Y. *et al.* DNA damage and effects on antioxidative enzymes in earthworm (*Eisenia foetida*) induced by atrazine. **Soil Biology and Biochemistry**, Vol. 41, n. 5, p. 905–909, 2009.
- SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, Vol. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
- SOUSA, R. X. de. **Degradação eletroquímica dos herbicidas atrazina e alaclor utilizando ânodo dimensionalmente estável comercial**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica e Biológica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- STRATTON, G. W. Effects of the herbicide atrazine and its degradation products, alone and in combination, on phototrophic microorganisms. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, Vol. 13, n. 1, p. 35–42, 1984.
- SUN, C. *et al.* To evaluate the toxicity of atrazine on the freshwater microalgae *Chlorella* sp. using sensitive indices indicated by photosynthetic parameters. **Chemosphere**, Vol. 244, 2020.
- SVORC, L.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 181, p. 294-300, 2013.
- TALIARINE, A. B.; RAMOS, D. de J.; FAVORETTO, J. R. A importância da gestão no agronegócio brasileiro. **Revista Perspectiva em Gestão, Educação & Tecnologia**, Vol. 4, n. 8, 2015. Disponível em: <https://fatecitapetininga.edu.br/perspectiva/pdf/08/artigo08_5.PDF>. Acesso em 12 ago. 2022.

- UMAPATHI, R. *et al.* Advances in optical-sensing strategies for the on-site detection of pesticides in agricultural foods. **Trends in Food Science and Technology**, Vol. 119, p. 69–89, 2022.
- VAID, K. *et al.* Citrate and glutathione capped gold nanoparticles for electrochemical immunosensing of atrazine: Effect of conjugation chemistry. **Environmental Research**, Vol. 217, p. 114855, 2023.
- VAZ, C. M. P.; *et al.* Electroanalytical Determination of the Herbicide Atrazine in Natural Waters. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Vol. 62, n. 1, p. 65-76, 1996.
- VELA, N.; NAVARRO, G.; GIMÉNEZ, M. J.; NAVARRO, S. Gradual fall of s-triazine herbicides in drinking and wastewater samples as influenced by light and temperature. **Water, Air and Soil Pollution**, Vol. 158, p. 3–19, 2004.
- VERMA, N.; BHARDWAJ, A. Biosensor Technology for Pesticides: A review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Vol. 175, p. 3093-3119, 2015.
- VOGEL, A.; *et al.* Effects of atrazine exposure on male reproductive performance in *Drosophila melanogaster*. **Journal of Insect Physiology**, Vol. 72, p. 14-21, 2015.
- VONBERG, D. *et al.* Atrazine Soil Core Residue Analysis from an Agricultural Field 21 Years after Its Ban. **Journal of Environmental Quality**, Vol. 43, n. 4, p. 1450–1459, 2014.
- WANG, F. *et al.* Chemical factors affecting uptake and translocation of six pesticides in soil by maize (*Zea mays* L.). **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 405, p. 124269, 2021.
- WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2 ed. New York: Wiley-VCH, 2000.
- WANG, S. *et al.* Atrazine exposure triggers common carp neutrophil apoptosis via the CYP450s/ROS pathway. **Fish and Shellfish Immunology**, Vol. 84, p. 551–557, 2019.
- WANG, Z.; GAMBLE, D. S.; LANGFORD, C. H. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. **Analytica Chimica Acta**, Vol. 244, p. 135–143, 1991.
- WU, B. *et al.* Sensitive and selective electrochemical sensor for serotonin detection based on ferrocene-gold nanoparticles decorated multiwall carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 354, 2022.
- YANG, M. *et al.* A new electrochemical platform for ultrasensitive detection of atrazine based on modified self-ordered Nb₂O₅ nanotube arrays. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 791, p. 17–22, 2017.
- YU, H.; *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of atrazine in soils of the water fluctuation zone in the Three-Gorges Reservoir. **Environmental Sciences Europe**, Vol. 32, n. 1, 2020.
- XIANG, H. *et al.* Sensors applied for the detection of pesticides and heavy metals in freshwaters. **Journal of Sensors**, Vol. 2020, 2020.
- ZHANG, G.; PAN, J. Simultaneous spectrophotometric determination of atrazine and cyanazine by chemometric methods. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Vol. 78, n. 1, p. 238–242, 2011.

ZHU, S. *et al.* Meta-analysis and experimental validation identified atrazine as a toxicant in the male reproductive system. **Environmental Science and Pollution Research**, Vol. 28, n. 28, p. 37482–37497, 2021.