

MARIA CLARA RODRIGUES DE LIMA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE
CARBENDAZIM EM ÁGUAS DE RIO E ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA PARA
MONITORAMENTO AMBIENTAL

João Pessoa, Paraíba

2022

MARIA CLARA RODRIGUES DE LIMA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE
CARBENDAZIM EM ÁGUAS DE RIO E ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA PARA
MONITORAMENTO AMBIENTAL

Dissertação apresentada à Universidade Federal
da Paraíba para obtenção do grau de mestre em
Desenvolvimento e Meio-Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Williame Farias Ribeiro

João Pessoa, Paraíba

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L732d Lima, Maria Clara Rodrigues de.

Desenvolvimento de método voltamétrico para
determinação de carbendazim em águas de rio e estudo de
viabilidade econômica para monitoramento ambiental /
Maria Clara Rodrigues de Lima. - João Pessoa, 2022.
122 f. : il.

Orientação: Williame Farias Ribeiro.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Águas de rio. 2. Carbendazim. 3. Voltametria. 4.
Eletrodo de pasta de carbono. 5. Monitoramento
ambiental. I. Ribeiro, Williame Farias. II. Título.

UFPB/BC

CDU 556.531(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

Programa Regional de Pós-Graduação

Em Desenvolvimento e Meio Ambiente
MESTRADO



Ata da 561ª Sessão Pública de Defesa de Dissertação de MARIA CLARA RODRIGUES DE LIMA do Curso de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, do Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, na área de Desenvolvimento e Meio Ambiente. Aos vinte e nove dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e dois, às 14h00min, reuniram-se por videoconferência, nos termos do art. 82 do Regulamento Geral dos Cursos e Programas de Pós-Graduação “stricto sensu” da UFPB, anexo à Resolução CONSEPE no 79/2013, a Banca Examinadora, composta pelos professores(as) doutores(as): ANABEL SANTOS LOURENÇO, UFMT, examinadora externa ao Programa, MARIA CRISTINA BASILIO CRISPIM DA SILVA, UFPB, examinadora interna e WILLIAME FARIAS RIBEIRO, UFPB, orientador - presidente. Deu-se início a abertura dos trabalhos, por parte do presidente da banca, WILLIAME FARIAS RIBEIRO, que, após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, solicitou a candidata que iniciasse a apresentação da dissertação, intitulada “DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUAS DE RIO E ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL”. Concluída a exposição, o(a) professor(a) Dr(a) WILLIAME FARIAS RIBEIRO, presidente, passou a palavra a(o) professor(a) Dr(a) ANABEL SANTOS LOURENÇO, para arguir o(a) candidato(a), e, em seguida, ao(a) professor(a) Dr(a) MARIA CRISTINA BASILIO CRISPIM DA SILVA, para fazer o mesmo. Após alguns comentários sobre a defesa, o(a) presidente da banca examinadora solicitou a retirada da platéia para que a banca pudesse proceder com a avaliação do(a) discente em sessão secreta. Na sequência, a banca examinadora atribuiu o conceito (**APROVADO**), conforme o art. 83 do anexo à Resolução CONSEPE-UFPB no 79/2013.

Assinatura Digital via SIPAC

Prof(a) Dr(a) WILLIAME FARIAS RIBEIRO

PRESIDENTE/ORIENTADOR(A)

Assinatura Digital via SIPAC

Prof(a) Dr(a) MARIA CRISTINA
BASILIO CRISPIM DA SILVA

Avaliador(a) interno(a)

Prof(a) Dr(a) ANABEL SANTOS
LOURENÇO

Avaliador(a) externo(a)

PRODEMA - Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente

UFPB - Campus I - Caixa Postal 5122 - João Pessoa/PB - CEP: 58.051-970 - Fax/Fone: (83) 3216-7472

Emitido em 01/08/2022

ATA N° 01/2022 - PRODEMA - MEST (11.01.14.50)

(N° do Documento: 1)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 26/08/2022 14:45)

MARIA CRISTINA BASILIO CRISPIM DA SILVA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
2335304

(Assinado digitalmente em 03/08/2022 11:34)

WILLIAME FARIAS RIBEIRO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
2054462

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpb.br/documentos/> informando seu número: 1, ano: 2022, documento (espécie): ATA, data de emissão: 01/08/2022 e o código de verificação: f3348cee5

Dedicatória

A Deus. À minha família: meu Marido e minha filha Alina.
A meus pais, Ana e Jaime, minhas irmãs Mariana e Beatriz.

Com amor,
lhes dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sido meu farol quando acreditava não haver mais luz.

Ao meu marido que me deu suporte e reduziu as maiores dificuldades à insignificância, não as deixando afetar meu desempenho.

À minha família, por me apoiarem e animarem minha caminhada de mestrado.

Aos meus Pais, pelos exemplos e dedicação.

Às minhas irmãs Mariana e Beatriz que se orgulharam de mim e me incentivaram mesmo nos momentos em que desacreditei de minha capacidade.

Aos companheiros de turma de mestrado, que em tempos difíceis em meio a pandemia do covid-19, demonstraram verdadeira solidariedade e parceria.

À Universidade Federal da Paraíba, em especial ao corpo docente do PRODEMA, especificamente aos Professores George, Gustavo, Denise e Cristina, pelo rico conhecimento transmitido e alinhado à visão de vida e futuro próspero.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Willame Farias Ribeiro pela parceria sólida, por todo conhecimento transmitido, por sua dedicação e diligência aplicadas ao projeto.

RESUMO

Estudos científicos pelo mundo vêm sendo desenvolvidos para reduzir e prevenir a poluição de corpos hídricos e proporcionar um aumento na eficiência dos monitoramentos de contaminantes nessas águas. Os pesticidas têm despertado atenção de pesquisadores sob variados aspectos, como o controle dos níveis de contaminação em níveis traço desses compostos em diferentes matrizes ambientais. Nesse sentido, a voltametria ganha espaço pela sua alta sensibilidade, alta seletividade, versatilidade, praticidade e seu baixo custo. Nesse estudo, objetiva-se o desenvolvimento de um método voltamétrico para detecção e determinação do pesticida Carbendazim (CAR), bem como estudar a viabilidade econômica para aplicá-lo como método de análise pelos órgãos ambientais do Estado da Paraíba. A eletroatividade do CAR foi investigada a partir de experimentos de Voltametria Cíclica usando uma velocidade de varredura (v) de 100 mV s^{-1} . Para Voltametria de Pulso Diferencial, utilizou-se uma amplitude de pulso (a) de 25 mV , um tempo de modulação (t_m) de 70 ms , um incremento de potencial (ΔE_s) de 2 mV e uma v de 5 mV s^{-1} . A otimização dos parâmetros do método de determinação foi realizada por planejamento fatorial completo 2^3 , as variáveis envolvidas foram t_m , a e v . O método proposto foi aplicado para análises de amostras de águas de rio e potável. A precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade e reprodutibilidade e valores aceitáveis de rsd abaixo de 5% foram encontrados (solução CAR $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). A faixa linear dinâmica obtida foi de $9,9 \times 10^{-7}$ a $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção (LD) de $3,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($74,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), mostrando-se um valor excelente por ser muito inferior ao praticado pela legislação brasileira. A técnica desenvolvida foi avaliada em detrimento da sua viabilidade econômica, técnica e ambiental, mostrando-se promissora e consideravelmente vantajosa em todos estes aspectos. A viabilidade econômica foi analisada com base no modelo de fluxo de caixa, com o auxílio das ferramentas de Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR), Relação Custo Benefício e o Período de Payback Descontado. Os resultados obtidos foram animadores, com uma VPL positiva de R\$ 228.087,59 no primeiro ano de implantação do método, além de um período de payback descontado igual a 10 meses e 18 dias e uma TIR no primeiro ano de $1193,02\%$. Tais resultados presumem que o método além de viável e sustentável, é lucrativo, contribuindo com a economia do dinheiro público em R\$ 5.540.631,20 em um período de 20 anos e podendo gerar receitas milionárias através da prestação de serviços particulares com preços de análises altamente competitivos. Além disso, a técnica voltamétrica promove em 20 anos uma redução no consumo de H_2SO_4 ($99,84\%$), NaOH ($99,77\%$) e CAR ($85,00\%$), respectivamente. Eliminando, nesses 20 anos, o uso de solventes orgânicos usados em técnicas cromatográficas, a exemplo: cloreto de metileno, acetona, metanol e hexano, com uma redução equivalente a $4.231,72$ litros de reagente e, conseqüentemente, de resíduos químicos.

Palavras-chave: Água, Carbendazim, Voltametria, Eletrodo de Pasta de carbono, Viabilidade econômica.

ABSTRACT

Scientific studies around the world have been developed to reduce and prevent the pollution of water bodies and provide an increase in the efficiency of monitoring of contaminants in these waters. Pesticides have attracted the attention of researchers in various aspects, such as the control of contamination levels at trace levels of these compounds in different environmental matrices. In this sense, voltammetry gains space due to its high sensitivity, high selectivity, versatility, practicality and low cost. In this study, the objective is to develop a voltammetric method for detection and determination of the pesticide Carbendazim (CAR), as well as to study the economic viability to apply it as a method of analysis by Organs environmental agencies of the State of Paraíba. The electroactivity of CAR was investigated from Cyclic Voltammetry experiments using a sweep speed (v) of 100 mV s^{-1} . For Differential Pulse Voltammetry, a pulse amplitude (a) of 25 mV , a modulation time (t_m) of 70 ms , a potential increment (ΔE_s) of 2 mV and a v of 5 mV s^{-1} . The optimization of the parameters of the determination method was performed by full factorial design 2^3 , the variables involved were t_m , a and v . The proposed method was applied to analyzes of river and drinking water samples. The precision of the method was evaluated in terms of repeatability and reproducibility and acceptable values of rsd below 5% were found ($5.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ CAR solution). The dynamic linear range obtained was from 9.9×10^{-7} to $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, with detection limit (LD) of $3.9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($74.9 \mu\text{g L}^{-1}$), proving to be an excellent value because it is much lower than that practiced by Brazilian legislation. The technique developed was evaluated to the detriment of its economic, technical and environmental feasibility, showing itself to be promising and considerably advantageous in all these aspects. The economic feasibility was analyzed based on the cash flow model, with the help of Net Present Value (NPV), Internal Rate of Return (IRR), Cost-Benefit Ratio and Discounted Payback Period. The results obtained were encouraging, with a positive NPV of R\$ 228,087.59 in the first year of implementation of the method, in addition to a discounted payback period equal to 10 months and 18 days and an IRR in the first year of 1193.02% . Such results assume that the method, in addition to being viable and sustainable, is profitable, contributing to savings of R\$ 5,540,631.20 in a period of 20 years and being able to generate millionaire revenues through the provision of private services with prices of highly competitive analyses. In addition, the voltammetric technique promotes, in 20 years, a reduction in the consumption of H_2SO_4 (99.84%), NaOH (99.77%) and CAR (85.00%), respectively. Eliminating, in these 20 years, the use of organic solvents used in chromatographic techniques, for example: methylene chloride, acetone, methanol and hexane, with a reduction equivalent to 4,231.72 liters of reagent and consequently of chemical residues.

Keywords: Water, Carbendazim, Voltammetry, Carbon Paste Electrode, Economic viability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de consumo de pesticidas no Brasil de 2000 a 2019.	36
Figura 2: Molécula do Carbendazim.	37
Figura 3: Principais resultados de análises de resíduos de agrotóxicos no intervalo de 2017-2018.	41
Figura 4: Configuração de uma célula voltamétrica contendo os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar.	47
Figura 5: Esquema que ilustra um sistema de custos e a relação entre os princípios de custeio e métodos de custeio.	51
Figura 6: (a) Localização da bacia do rio Paraíba, com curso do rio em azul, e divisão de suas sub-bacias. (b) Bacia do rio Paraíba com drenagem principal, rio Paraíba e açude Epitácio Pessoa.	61
Figura 7: Estrutura química do carbendazim.	74
Figura 8: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do EPC para ferricianeto de potássio 1,0 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹	80
Figura 9: Voltamogramas cíclicos de uma solução 2,0 mmol L ⁻¹ de CAR em ácido sulfúrico 0,1 mol L ⁻¹ (pH 1,0) sobre EPC. A) (...) na ausência de CAR e (—) presença de CAR ($v = 100$ mV s ⁻¹). Inserção: Ampliação dos voltamogramas na faixa de potencial de -0,1 a 0,95.	82
Figura 10: Relações obtidas a partir dos ensaios de voltametria cíclica para o processo de oxidação P3a do CAR (Figura 3B). A) I_p vs. $v^{1/2}$. B) I_p vs. v . C) $\log I_p$ vs. $\log v$. D) E_p vs. v . E) E_p vs. $\log v$. F) $(I_p \cdot v^{-1/2})$ vs. v	84
Figura 11: Voltamogramas de pulso diferencial com linha de base corrigida.	85
Figura 12: Relação do E_p e I_p com em função do pH do meio eletrolítico, com dados de ensaios por VPD para uma solução 100 μ mol L ⁻¹ de CAR.	86
Figura 13: Voltamogramas obtidos dos experimentos seguindo planejamento fatorial 2 ³ em duplicata.	87
Figura 14: Curva analítica para análise de CAR por VPD usando EPC. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial para CAR obtidos pelo método de adição de padrão.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados dos Municípios brasileiros e seus respectivos índices de tratamento de esgotos coletados	27
Tabela 2: Dados dos Municípios brasileiros e seus respectivos índices de tratamentos de esgotos gerados.....	28
Tabela 3: Utilização de pesticidas: quantidade total (em 1 mil toneladas) - médias móveis (três anos).	35
Tabela 4: Amostras de alimentos vegetais que houveram detecção da presença de Carbendazim e índice de regularidade da sua concentração nas amostras.	42
Tabela 5: Análises voltamétricas de carbendazim em baixas concentrações em matrizes aquosas usando diferentes técnicas de pulso.	45
Tabela 6: Dados referentes às culturas agrícolas mais produzidas no município de Cruz do Espírito Santo no ano de 2017.....	59
Tabela 7: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3	78
Tabela 8: Resultados dos experimentos para o planejamento fatorial 2^3 (em duplicata).....	87
Tabela 9: Efeitos calculados para o planejamento 2^3 e erros padrão.....	88
Tabela 10: Métodos eletroanalíticos empregando EPC e VPD para quantificação de CAR em amostras de água.....	90
Tabela 11: Parâmetros otimizados pela técnica voltamétrica do presente estudo.....	89
Tabela 12: Custo do Eletrodo de Pasta de Carbono.	104
Tabela 13: Comparativo entre os preços de mercado de eletrodos comumente utilizados para aplicação da técnica voltamétrica e o custo de fabricação artesanal do EPC.....	103
Tabela 14: Custos relacionados ao consumo de reagentes em uma análise da metodologia voltamétrica.	105
Tabela 15: Custo de aquisição dos Equipamentos.	106
Tabela 16: Levantamento dos principais rios da paraíba e aproximação do quantitativo de amostras para monitoramento de pesticidas do Estado da Paraíba.	107
Tabela 17: Quantitativo de sistemas de abastecimento no Estado da Paraíba.	107
Tabela 18: Custeio do método voltamétrico para um total de 676 amostras.....	108
Tabela 19: Investimento total para adoção do projeto de monitoramento por método voltamétrico.....	109
Tabela 20: Levantamento dos preços de mercado para contratação de análise de carbendazim em água.....	109

Tabela 21: Planilha comparativa de custos entre método voltamétrico e análise particular em laboratórios terceirizados para valores semestral e anual.....	110
Tabela 22: Estudo de viabilidade econômica contendo fluxo de caixa simples e descontado, TIR, VPL e Período de Payback.....	112
Tabela 23: Dados da metodologia voltamétrica proposta para implementação na Companhia de Água e Esgoto do Estado da Paraíba.	114
Tabela 24: Reagentes e suas respectivas quantidades utilizados no Método 631 U.S. EPA - Determinação MBC em água via HPLC com detecção UV.....	115
Tabela 25: Quantidades dos reagentes cloreto de metileno, metanol, acetona, hexano e sulfato de sódio não consumidas pela adoção do método voltamétrico. Períodos adotados: por análise, em 1, 5, 10, 15 e 20 anos.	117
Tabela 26: Quantidades dos reagentes ácido acético glacial, ácido fosfórico e ácido bórico consumidas pela aplicação do método voltamétrico. Períodos adotados: por análise, em 1, 5, 10, 15 e 20 anos.	118

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Economia acumulado durante 20 anos ao se optar pelo método voltamétrico. ...	111
Gráfico 2: Comparativo entre as quantidades de H ₂ SO ₄ utilizada no método voltamétrico (MV) e no método cromatográfico (MC), por análise e no período de 1, 5, 10, 15 e 20 anos.	116
Gráfico 3: Comparativo entre as quantidades de NaOH utilizada no método voltamétrico (MV) e no método cromatográfico (MC), por análise e no período de 1, 5, 10, 15 e 20 anos.	116
Gráfico 4: Comparativo entre as quantidades de CAR utilizada no método voltamétrico (MV) e no método cromatográfico (MC), por análise e no período de 1, 5, 10, 15 e 20 anos.	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Parâmetros da Qualidade da Água.	28
Quadro 2: Parâmetros da Qualidade de Efluentes.	29
Quadro 3: Classificação de pesticidas segundo a ANVISA.	34
Quadro 4: Ingredientes selecionados pela ANVISA para reavaliação devido aspectos toxicológicos, em dezembro de 2019.	39
Quadro 5: conceitos básicos da contabilidade de custos e suas definições.	50

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS:

AESA: Agencia Executiva de Gestão de Águas da Paraíba.

ANA: Agência Nacional de Água.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

APVMA: Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority (Autoridade Federal Governamental Australiana de Pesticidas e Medicamentos Veterinários).

CAGEPA: Companhia de Água e Esgoto da Paraíba.

CAR: Carbendazim.

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente.

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio.

DQO: Demanda Química de Oxigênio.

DDB: Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.

ECV: Eletrodo de Carbono Vítreo.

EPC: Eletrodo de Pasta de Carbono.

EFSA: European Food Safety Authority (Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar).

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

ETA: Estação de Tratamento de Água.

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto.

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura).

GP: Eletrodo de Grafite Pirolítico.

HPLC- DAD: Cromatografia líquida de alta performance com detecção em matriz de diodo.

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio-ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.

IDHM: Índice de Desenvolvimento Humano Municipal.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

IDA: Ingestão Diária Aceitável.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada.

LD: Limite de Detecção.

LMR: Limite Máximo De Resíduo.

PARA: Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos.

PMRA: Pest Management Regulatory Agency (Agência Reguladora de Controle de Pragas do Canadá).

Sisagua: Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano.

SDT: Sólidos Dissolvidos Totais.

SINDIVEG: Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Vegetal.

SNIS: Sistema Nacional de Informações em Saneamento.

SNVS: Sistema Nacional de Vigilância Sanitária.

SS: Sólidos Sedimentáveis.

ST: Sólidos Totais.

SST: Sólidos Suspensos Totais.

SUDEMA: Superintendência de Administração do Meio Ambiente.

VC: Voltametria Cíclica.

VPD: Voltametria de Pulso Diferencial.

VOQ: Voltametria de Onda Quadrada.

VRAPD – Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	24
2.1 Geral.....	24
2.2 Específicos	24
3. REFERENCIAL TEÓRICO	25
3.1 Água.....	25
3.1.2 Poluição Hídrica.....	29
3.2 Pesticidas	31
3.2.1 Utilização de Pesticidas no Brasil	34
3.3 Métodos Analíticos para Determinação de Carbendazim em águas.....	44
3.4 Princípio dos Métodos Voltamétricos.....	46
3.5 Contabilidade de Custos: Conceitos Básicos.....	49
3.5.1 Princípio de Custeio e Métodos de Custeio	51
3.5.2 Método de Rateio Simples	52
3.6 Viabilidade Econômica e os Métodos de Avaliação de Investimento.....	53
3.6.1 Método de Desconto de Fluxo de Caixa	54
3.6.2 Valor Presente Líquido.....	55
3.6.3 Taxa Interna de Retorno	56
3.6.4 Relação Benefício-Custo.....	56
3.6.5 Período e Payback simples e ajustado.....	56
3.6.6 Viabilidade Técnica.....	58
4 Área de Estudo	58
4.2 Caracterização do Município de Cruz do Espírito Santo.....	58
4.3 Aspectos Socioeconômicos.....	58
4.4 Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba.....	60
5 Referências Bibliográficas	62
CAPÍTULO I	72
1. INTRODUÇÃO	72
2. MATERIAL E MÉTODOS	77
2.1 Reagentes e soluções	77
2.2 Equipamentos.....	77
2.3 Preparo do eletrodo de trabalho e procedimento de medida.....	77
2.4 Coletas e preparo de amostras.....	78
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.1 Área Eletroativa do EPC.....	79

3.2	Comportamento eletroquímico do CAR sobre EPC	80
3.3	Influência do pH sobre a resposta voltamétrica do CAR.....	85
3.4	Otimização da resposta voltamétrica de CAR	86
3.5	Curva analítica, parâmetros de desempenho analítico e aplicação do método	88
4.	CONCLUSÃO	91
5.	REFERÊNCIAS.....	92
CAPÍTULO II.....		98
1.	INTRODUÇÃO	98
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	101
2.1	Custeio do Método Voltamétrico de Pulso diferencial com Eletrodo de Pasta de Carbono para Monitoramento do Pesticida Carbendazim	101
2.2	Pesquisa de mercado	102
2.3	Análise de Viabilidade Econômica	103
2.4	Análise de Viabilidade Técnica e Ambiental.....	103
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
3.1	Resultado do Custeio do Método Voltamétrico.....	104
3.2	Estudo de Viabilidade Econômica	108
3.3	Estudo de Viabilidade Técnica	113
3.4	Estudo de Viabilidade Ambiental	114
4.	CONCLUSÃO	119
5.	REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

A nossa forma de consumo e de produção vem sendo extremamente modificada devido ao desenvolvimento tecnológico. Hoje se usufrui de um número significativo de novas matérias primas e produtos, que diretamente ou indiretamente, contribuem como novas fontes de contaminação ambiental.

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Vegetal (SINDIVEG), os pesticidas, conhecidos como defensivos agrícolas, agroquímicos, agrotóxicos, praguicidas e ainda produtos fitossanitários, são para a agricultura vantajosos, pois aumentam a produtividade quando utilizados, além de atribuir aos produtos mais qualidade estética e reduzir o trabalho e a energia que os processos produtivos demandam (SINDVEG, 2021).

Nas últimas décadas o uso de pesticidas aumentou indiscriminadamente, causando danos ambientais de grande magnitude, como a poluição de corpos hídricos, afetando ativamente a qualidade de vida das populações ribeirinhas. Nestas três décadas mais recentes, o Brasil quadruplicou a utilização de pesticidas (agrotóxicos), o que nos levou ao ranking mundial no consumo destes produtos (BARBOSA et al., 2011).

Outro fator que chama a atenção e preocupa é o de que essas substâncias têm sua produção e uso contínuos (HALLING-SORENSEN et al., 1998). O caso se agrava, pois no ano de 2020, durante a pandemia mundial por COVID-19, cerca de 493 pesticidas no Brasil tiveram seu registro aprovado, sendo a grande parte constituída por produtos genéricos. Este número é o maior já documentado pelo Ministério da Agricultura desde o ano 2000 (GLOBO, 2021). Esse aumento representa um grande perigo à população, uma vez que utilizadas, essas substâncias são inevitavelmente dispostas no meio-ambiente. Estando a maioria não incluída na legislação e conseqüentemente fora dos programas de monitoramento de rotina, constituindo risco potencial para a saúde humana e para o meio ambiente.

Em um ranking de 20 países estudados, como Japão, Estados Unidos da América, Coreia, Alemanha, Itália, Reino Unido, Canadá e outros, o Brasil é o 13º que mais utiliza pesticidas por quantidade de produtos agrícolas produzidos. Quando a análise é feita sob a ótica do emprego de pesticidas por área plantada (em hectares), o Brasil sobe de posição,

ficando em 7º lugar, com 81% dos pesticidas usados no país são destinados basicamente para culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e algodão (SINDIVEG, 2020).

No ano de 2020 o Brasil aplicou um volume de 1.052.520 toneladas de pesticidas em suas plantações, que convertidos em custos, correspondem a 12,131 milhões de dólares, cerca de 62,59 milhões de reais (utilizando o valor médio do dólar em 2020 de 5,16 reais). Isso representou uma queda de 10,4% comparado com os valores gastos em 2019. Porém, quando comparados os valores de áreas tratadas por pesticidas nos anos supracitados, os valores vão de 1.554.065ha para 1.661.167ha, aumento correspondente a 6,9% de área, demonstrando que a utilização destes produtos continua crescendo no país. Outro dado importante a ser considerado é que cerca de 48% dos pesticidas utilizados no Brasil correspondem à classe dos herbicidas e 20% à classe dos fungicidas (SINDIVEG, 2020).

O fator determinante para o comportamento dessas substâncias no meio-ambiente é a sua natureza química, ou seja, sua estrutura e suas propriedades. A composição e a estrutura do local onde essas substâncias são aplicadas também afetam seu comportamento e seu destino no meio-ambiente. Neste caso, os principais fatores são a presença/ausência de vegetação nativa, população de microrganismos do solo, localização do solo na topografia, taxa e quantidade de água disponíveis na superfície e no perfil do solo onde é aplicada a substância (SPADOTTO, 2015).

No estado da Paraíba, os municípios têm como fonte de renda principal a atividade agrícola, com o cultivo de plantações de abacaxi, algodão herbáceo, batata-doce, feijão, mandioca, milho, banana e cana-de-açúcar, sendo a produção de cana industrializada pelos engenhos, por exemplo, no fabrico da cachaça e rapadura, produtos presentes nos hábitos alimentares da população paraibana (AQUINO et al., 2014).

Decorrente dos processos de produção desses insumos e aquisição da matéria-prima, ocorre a poluição dos corpos hídricos locais pela deposição desses compostos tóxicos e compostos tóxicos secundários, impondo a necessidade de adoção de metodologias analíticas eficientes, confiáveis, sensíveis e de baixo custo, que ofereçam à população paraibana métodos analíticos práticos e mais acessíveis para determinação e caracterização desses contaminantes individuais, totais e/ou simultânea, de forma a monitorá-los e investigá-los em ambientes que não recebem tratamento adequado.

A Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba, uma das mais importantes do estado, tem trechos localizados em zona rural extremamente afetados pela prática agrícola atrelada ao

uso de pesticidas. No município de Santa Rita, por exemplo, conhecido pela cultivo da cana-de-açúcar e produção de álcool e açúcar, onde se encontram três das maiores usinas do estado da Paraíba: Usina São João, Usina Miriri e Usina Japungú, é possível identificar tais trechos. Ao longo das margens do baixo curso do Rio Paraíba, a vegetação, que outrora era floresta tropical, não existe mais, desmatada, deu lugar à cana-de-açúcar, que hoje domina grande parte da área próxima ao rio (LIMA, 2011).

A poluição dos corpos hídricos é um dos principais pontos a serem considerados dentro desta temática, pois a sua contaminação, seja de origem inorgânica, orgânica (categoria que se enquadra a maior parte dos pesticidas) ou biológica, tem grande potencial de afetar negativamente a saúde da população, dos ecossistemas aquáticos e da natureza. Nesse sentido, os danos causados ao meio-ambiente afetam a capacidade de promoção da saúde pública e consequentemente da qualidade de vida (WU et al., 2017, MASINDI; MUEDI, 2018).

A avaliação do grau de poluição de um corpo hídrico acontece através das análises dos parâmetros físico-químicos e biológicos da água, que permitem atestar e avaliar a sua qualidade (VON SPERLING, 2007). Tais parâmetros além de revelarem a “saúde” da água de um rio, também são de extrema importância para investigação das fontes contaminantes, bem como da mensuração do impacto causado no corpo hídrico e a solução de tratamento que deve ser adotada, a fim de minimizar e mitigar tais impactos gerados.

Devido ao contexto da saúde populacional e do ciclo das substâncias contaminantes no meio-ambiente, como as substâncias agrícola-defensivas faz-se necessário o emprego de diretivas regulamentadoras de iniciativa governamental que auxiliem a monitorar a sua produção e o seu comércio, além do seu descarte adequado e tratamento após seu uso (NETO; SARCINELLI, 2009).

No Brasil, a Resolução nº 357 de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece as diretrizes e os limites de parâmetros físicos e químicos essenciais para a qualidade da água de rios, além dos limites permitidos de substâncias contaminantes, de acordo com a respectiva classificação do rio (BRASIL, 2005a). Além da resolução CONAMA supracitada, outra legislação brasileira usada para avaliar a qualidade da água para consumo humano, é a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Essa portaria regulamenta 66

substâncias químicas que representam risco à saúde humana, sendo deste montante, 35 substâncias classificadas como agrotóxicos (BRASIL, 2017).

Uma das maiores preocupações que reside no centro das questões ligadas ao uso de pesticidas, é que muitos desses produtos, utilizados continuamente, são dispostos no meio-ambiente em concentrações traço. Boa parte destes pesticidas não estão incluídos nos programas de monitoramento ambiental, e aqueles que estão, não possuem um acompanhamento fiscal regular. A falta de fiscalização, na grande parte dos casos, é devido às dificuldades da prática dos métodos tradicionais, como custos elevados de análise (equipamentos, reagentes), necessidade de mão de obra especializada e longos períodos de preparo e análise de amostras.

Alguns dos métodos mais empregados nas determinações de pesticidas são os métodos cromatográficos: cromatografia líquida de alta eficiência e cromatografia gasosa (OLIVEIRA; MACHADO, 2004). Os métodos cromatográficos em seu princípio básico, separam e quantificam várias substâncias e também são utilizados para identificação (quando acoplados a espectrofotômetros de massa e outros tipos de detectores qualitativos). Esses métodos possuem elevada sensibilidade, com limites de detecção/quantificação que variam de pictogramas a miligramas, e uma ótima resolução, tornando possível analisar uma série de substâncias em uma mesma amostra durante uma única análise. Contudo, tais metodologias demandam mão de obra especializada e altos valores de investimento em equipamentos e insumos, encarecendo os custos de análise.

Além disso, faz-se necessário para preservar a sensibilidade de tais métodos, etapas de pré-tratamento das amostras, longas e complexas, que promovem a remoção de contaminantes, aumentando o tempo de execução das análises e consequentemente, o seu custo (COLLINS, 1990). Em contrapartida, os métodos eletroanalíticos quando comparados aos métodos cromatográficos e aos métodos tradicionais, se mostram extremamente vantajosos devido a fatores como rapidez de análise, especiação, sensibilidade elevada, análise de amostras com quantidade razoável de material particulado ou coloridas sem nenhum pré-tratamento (HANRAHAN et al., 2004).

As técnicas voltamétricas, a respeito das análises *in situ* e da sua aplicabilidade, apresentam uma grande importância, pois os materiais desenvolvidos recentemente vêm sendo remodelados e apresentam um design miniaturizado, tornando-os práticos e portáteis, excelentes para pesquisas de campo (OLIVEIRA; MACHADO, 2004).

Diante do exposto, o trabalho utiliza-se da voltametria, para o desenvolvimento de uma metodologia analítica eficiente, advinda da combinação de condições experimentais ótimas, definidas por estudo prévio experimental, afim de obter método analítico prático e sensível para a quantificação de pesticidas em matrizes ambientais. Auxiliando diretamente os órgãos fiscalizadores ambientais, que poderão se beneficiar com um método mais rápido, eficiente e mais viável economicamente.

Assim, este estudo tem como hipóteses que as vantagens do método voltamétrico se apresentam como ótimas condições para detecção e a determinação de carbendazim em matrizes ambientais aquáticas apresentando melhora na precisão dos resultados; e que o método voltamétrico desenvolvido se mostra como uma excelente opção de metodologia analítica para o monitoramento de carbendazim em matriz aquática, tendo em vista que minimiza o tempo de preparo de amostras, o tempo de análise, e reduz os custos envolvidos no monitoramento.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver um método voltamétrico para detecção e determinação do pesticida Carbendazim, bem como estudar a viabilidade econômica de aplicá-lo como método de análise por órgãos ambientais competentes no Estado da Paraíba.

2.2 Específicos

- Desenvolver uma metodologia voltamétrica utilizando eletrodo de pasta de carbono para análise de concentrações traço do pesticida carbendazim, estabelecendo a linearidade e os limites de detecção e de quantificação para o método desenvolvido;
- Aplicar o método para avaliar a presença de carbendazim em amostras de águas do Rio Paraíba e potável.
- Realizar estudo de viabilidade econômica, técnica e ambiental para uso e aplicação do método desenvolvido no monitoramento das águas de rio no Estado da Paraíba.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Água

Com vazão média de rios de 179.000 m³ e aproximadamente 12% da água doce superficial encontrada no mundo, o Brasil é um país extremamente privilegiado no tocante à disponibilidade hídrica (ANA, 2020). Contudo, a distribuição desse recurso ainda é desigual no território brasileiro, sendo a região Amazônica a que detém maior parte desse recurso, com valor aproximado de 74% do total das águas superficiais, enquanto detém 8% da população (BRASIL, 2005a).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2019), no Brasil, os usos principais das águas são para atividades de irrigação, abastecimento, fins industriais, geração de energia, mineração, aquicultura, navegação, turismo e lazer. Cada atividade, especificamente, demanda quantidade e qualidade de água diferentes, no entanto, o que todas têm em comum é a alteração das condições naturais das águas superficiais e subterrâneas. Ainda de acordo com a ANA, estima-se que 97,5% da água do nosso planeta é salgada e apenas 2,5% dela é doce. Desses 2,5% de água doce, 69% acumula-se em geleiras, 30% estão acumuladas em águas subterrâneas, e por fim, 1% disponíveis nas águas de rios (ANA, 2020).

A água é o elemento comum do nosso planeta necessário para o desenvolvimento e manutenção de todas as formas de vida existentes. Além disso, é essencial para a economia global, por ter seu uso aplicado às mais diversas funções (abastecimento de água, irrigação e cultivo de culturas agrícolas, produção industrial, atividades de lazer) e devido a sua presença em diversos processos naturais de contexto químico, físico e biológico. Entretanto, a exploração dos recursos hídricos durante muito tempo deu-se de forma não sustentável, gerando problemas complexos referentes à disponibilidade e qualidade da água, advindos da intensa diversificação de seus usos, do desmatamento de matas ciliares, da degradação de áreas alagadas, da poluição e a contaminação dos corpos hídricos pelo despejo de resíduos líquidos e sólidos *in natura* (TUNDISI, 2003).

Além do mau uso dos recursos hídricos, também há o desperdício. No Brasil, a situação se agrava devido à má gestão por parte da iniciativa governamental, federal e dos estados e municípios. Nas décadas mais recentes no país, especificamente entre os anos 1981 e 2014, a construção de represas hidrelétricas levaram ao aumento do risco de assoreamento de rios e à degradação de ecossistemas. Em 2016, o país enfrentou uma

crise hídrica que afetou severamente a região sudeste, além do histórico de crises hídricas enfrentadas em regiões de clima semiárido, como o nordeste, pela falta de abastecimento de água (BRITO; AGUIAR, 2019), uma situação alarmante frente aos dados de escassez que vêm crescendo nos últimos anos no mundo inteiro.

Em nível mundial, constata-se que mais de 40% da população tem sido afetada nesta última década em decorrência da escassez de água, causada pela redução das reservas hídricas do mundo, que segundo estudos estatísticos tende a crescer ainda mais, devido à elevação da temperatura global, fruto da mudança climática que vem sofrendo o Planeta Terra (PNUD, 2018).

O grau da contaminação dos corpos hídricos é resultado direto e proporcional ao tipo de uso e de ocupação dada ao solo de uma região específica, ou seja, podemos relacionar o estágio de contaminação com o fornecimento de saneamento básico à área, ao tipo de economia local e à densidade populacional (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Pela quantidade de estados e pela extensão territorial do Brasil, têm-se variações enormes desses parâmetros. Soma-se a isso o fato do saneamento básico no Brasil ser um problema sério em muitas regiões, traduzindo-se em áreas extremamente comprometidas pelo descarte clandestino de esgoto bruto e efluentes sem tratamento.

De acordo com dados do Sistema Nacional de Informações em Saneamento (SNIS), para o ano de 2019, o índice médio de atendimento urbano por rede coletora de esgotos para a região norte do Brasil alcançou índices de 10 a 20%, exceto o estado de Roraima com índice acima de 70% (SNIS, 2019). Na região nordeste os índices de atendimento variaram entre 20,1% e 40%, sendo o estado da Paraíba o único com valor acima de 70%. No Centro-oeste e no Sudeste os índices ficaram em torno de 40,1 a 70%, com Minas Gerais e São Paulo com índices superiores a 70%. No sul, os índices oscilaram entre 20,1 a 40%, exceto o estado do Paraná, com índice acima de 70% (SNIS, 2019). Valores alarmantes, que demonstram a má gestão dos recursos hídricos no nosso país, além da falta de investimento público no setor, que deveria ser tratado como um dos mais importantes, tendo em vista a sua condição de básico para saúde e bem estar populacional.

No mesmo ano, os estados obtiveram valores do índice de tratamento de esgoto coletado diversificados para seus municípios. Os índices de tratamento para os esgotos coletados nos municípios participantes da pesquisa nacional, variaram entre valores menores que 30% e valores próximos ou iguais a 90%, dando resultado ao distinto cenário exposto na **Tabela 1**.

A quantidade dos municípios com o índice de tratamento de esgoto coletado superior a 90,0%, pode levar à conclusão equivocada de que há elevado tratamento de esgotos nesses municípios pertencentes à amostra do SNIS. Todavia, este índice é apenas um indicativo de que quase todo o esgoto coletado é tratado, refletindo a capacidade das ETEs e não o grau de tratamento conferido aos esgotos coletados.

No Brasil, a maior parte das ETEs utiliza-se do método de tratamento Australiano, que consiste em um método biológico de tratamento com eficácia de tratamento dos esgotos que variam bastante, removendo parâmetros como DBO em até 60% (SILVA et al., 2015). Este tipo de metodologia consiste no consumo de matéria orgânica, micro e macronutrientes através da ação de microrganismos aeróbicos e anaeróbicos, em etapas de tratamento que acontecem em lagoas de decantação, lagoas aeróbicas, lagoas anaeróbicas, e lagoas de polimento (SPERLING, 2002). A maior vantagem deste método é a não utilização de químicos e seu baixo custo. Em contrapartida, suas desvantagens consistem em uma grande ocupação de espaço, não remoção de metais pesados, pesticidas, contaminantes emergentes, coliformes totais, coliformes termotolerantes e cianobactérias, além de gerar amônia como subproduto. Todos esses contaminantes supracitados têm como destino final sua deposição nos de corpos hídricos, causando inevitavelmente a poluição destes (SPERLING, 2002; SPERLING, 2004).

Tabela 1: Dados dos Municípios brasileiros participantes da pesquisa SNIS e seus respectivos índices de tratamento de esgotos coletados.

Índice de tratamento de esgoto coletado (%)	Nº de Municípios
< 30%	732
30,0 a 60,0%	92
60,1 a 90%	127
>90%	1.639

Fonte: Adaptação do Diagnóstico dos Serviços de águas e Esgotos (SNIS, 2019).

Outro indicador de saneamento básico importante a ser observado em conjunto com o índice de tratamento de esgoto coletado, é o índice de tratamento de esgotos gerados. O índice de tratamento de esgotos gerados é referente ao volume de esgoto tratado em relação ao volume de água consumido pela população do município. Neste caso, os índices dificilmente chegam próximos de 90%, já que nem toda água consumida é convertida em esgoto. Entretanto esse índice pode sofrer interferências por conta das águas de chuva, que se infiltram nas redes de esgoto, superestimando o indicador, que

algumas vezes pode ultrapassar 100%. Também no ano de 2019, os níveis desse índice variaram em valores que podem ser observados na **Tabela 2**:

Tabela 2: Dados dos Municípios brasileiros participantes da pesquisa SNIS e seus respectivos índices de tratamentos de esgotos gerados.

Índice de tratamento de esgotos gerados (%)	Nº de Municípios
>80,0	607
60,1 a 80	358
40,1 a 60	290
20,0 a 40,0	298
<20,0	1.033

Fonte: Adaptação do Diagnóstico dos Serviços de águas e Esgotos (SNIS, 2019).

A maior parte dos contaminantes químicos que alteram a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, são originárias de fontes agrícolas e industriais. Tais contaminantes químicos estão presentes nos nossos esgotos em uma variedade ampla, sendo os principais: pesticidas, compostos orgânicos voláteis e metais, variando significativamente em quantidade, diversidade e dosagem entre regiões do país (HU; KIM, 1994).

Os processos de tratamento utilizados no Brasil pelas Estações de Tratamento de Água (ETA), compreendem o tratamento físico e químico que visa adequação dos parâmetros presentes no **Quadro 1**, em concordância com a Portaria de Consolidação nº 5 Ministério da Saúde de 28 de setembro de 2017 (BRASIL, 2017).

Quadro 1: Parâmetros da Qualidade da Água.

Parâmetros Para Adequação Pelas ETAs		
Físicos	Químicos	Biológicos
Cor, turbidez, temperatura, sólidos dissolvidos totais (SDT), odor, transparência, condutividade elétrica.	pH, oxigênio dissolvido, nitrato e nitrito, fósforo, dureza total, substâncias químicas que representam risco à saúde (compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo pesticidas), fluoretos, cloretos, surfactantes.	Coliformes totais e termotolerantes.

Fonte: Adaptação Portaria de Consolidação Ministério da Saúde MS nº 5/2017.

O tratamento de esgoto bruto e efluentes realizados pelas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), em sua grande maioria, é por via biológica, em concordância com a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA, que visa adequar aos índices presentes na Tabela 4. Ou seja, os processos convencionais de tratamento nas ETAs e ETes não são eficientes para a eliminação da quantidade de contaminantes químicos presentes em tais matrizes, devido principalmente à natureza polar de muitos deles (STACKELBERG et al., 2007). No **Quadro 2** são discriminados os parâmetros de monitoramento da qualidade de efluentes segundo a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005a).

Quadro 2: Parâmetros da Qualidade de Efluentes.

Parâmetros Para Adequação Pelas ETes		
Físicos	Químicos	Biológicos
Temperatura, sólidos totais, sólidos (ST), suspensos totais (SST), sólidos sedimentáveis (SS), condutividade elétrica.	pH, oxigênio dissolvido, fósforo total, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total e amoniacal, óleos e graxas.	Coliformes totais e termotolerantes.

Fonte: Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional de Meio-ambiente (CONAMA).

O Brasil é um país rico em recursos hídricos com disponibilidade de água em grande parte do seu território. O impacto gerado pela produção de resíduos, advindos de atividades agrícolas e industriais, pode ser avaliado através do diagnóstico da qualidade das águas superficiais nestes territórios. Dessa forma, a avaliação de quantificação de pesticidas auxilia e facilita na determinação do nível de poluição, além da análise de parâmetros de carga de sedimentos sólidos, microrganismos e metais pesados, que proporcionam a identificação e origem do poluente, além de permitir a elaboração de estratégias adequadas de manejo, tratamento e remediação (MORAIS; TAUK-TORNISIELO; VENTORINI, 2012).

3.1.2 Poluição Hídrica

A Lei brasileira nº 6.938, de 31 de agosto 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, define em seu Artigo 3º, o termo “poluição” como a degradação da qualidade ambiental consequente de atividades que de forma direta ou indireta possam (BRASIL, 1981) :

- Prejudicar a saúde e a qualidade de vida da população;
- Prejudicar condições para a prática de atividades sociais e econômicas;
- Afetar prejudicialmente a biota;

- Afetar as condições estéticas e/ou sanitárias do meio ambiente;
- Lançar matérias ou energia infringindo os padrões ambientais estabelecidos.

Essa degradação da qualidade ambiental muitas vezes é causada pela inserção de substâncias de caráter tóxico, e consequentemente poluente, nas matrizes ambientais. Esse contato quando estabelecido, modifica a natureza da matriz, gerando consequências e efeitos nocivo. No caso dos corpos hídricos, as consequências são inviabilização da prática de atividades no ambiente aquático e redução da qualidade da água, limitando seu uso e impedindo seu consumo (VON SPERLING, 2007).

No caso da poluição hídrica, há dois tipos de contaminação: a pontual e a difusa. Uma consiste na contaminação que ocorre de forma concentrada, pelo contato dos poluidores com a água, facilitando sua identificação; e a outra, dá-se de forma indireta, em que os poluentes entram em contato com o corpo hídrico em diversos pontos de sua extensão, respectivamente. Na poluição pontual os agentes típicos são as indústrias, conjuntos habitacionais, etc. Já os agentes mais comuns que se verificam na poluição difusa são as chuvas e sistemas de drenagem de águas pluviais (que transportam substâncias e detritos poluentes presentes nas cidades e áreas agropastoris devido à força de arraste das águas) (CETESB, 2018; VON SPERLING, 2007).

Como os pesticidas são utilizados diretamente nos campos de cultivo, a contaminação na maior parte das vezes ocorre de forma pontual (direta) em relação ao solo. Para os corpos hídricos, vale salientar que solo e água estão correlacionados, isto é, atuam de forma conectada e toda ação que venha a afetar um destes elementos, irá afetar o outro (BARINOVA; GAEVA; KRASNOV, 2020; KATSOYIANNIS et al., 2021). Assim, de forma difusa (indireta) por meio de processos de transporte, estes pesticidas poluem águas superficiais e subterrâneas.

Outro meio de contaminação dos corpos de água é através de esgotos domésticos e industriais (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014; MANAHAN, 2017) que em consequência do seu descarte irregular e do baixo índice de tratamento e baixa eficiência de remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais realizados no Brasil (BRASIL, 2019), introduzem substâncias tóxicas e excesso de nutrientes nos corpos hídricos.

Os recursos hídricos aparecem como o destino final dos pesticidas nas dinâmicas naturais, pois possuem a função natural de integradores dos processos biogeoquímicos,

para todas as regiões. Dessa maneira, quando os pesticidas são introduzidos nessa dinâmica, os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, acabam sendo afetados e contaminados por essas substâncias (BARINOVA; GAEVA; KRASNOV, 2020; RIBEIRO et al., 2007).

Em particular, para as águas subterrâneas, as atividades agrícolas têm papel importante no contexto de contaminação difusa, pois as áreas relacionadas à plantação de monoculturas apresentam grande potencial de contaminação de águas com nutrientes e pesticidas por apresentarem maior perda por lixiviação, menor aeração do solo e menor demanda de nutriente pelas plantas, em comparação com o cultivo de culturas perenes (SCHMOLL et al., 2006). Outros dados demonstram que na agricultura, a quantidade de pesticidas aplicados que alcançam a peste alvo é menor que 0,1%, e os outros 99,9% ficam disponíveis para fenômenos de transporte e acumulação em matrizes ambientais, principalmente nos recursos hídricos, superficiais e subterrâneos (SABIK; JEANNOT; RONDEAU, 2000).

Em detrimento do exposto e conscientes do uso crescente dessas substâncias químicas pela indústria e pelo setor do agronegócio, fica clara a tendência de ter-se mais substâncias com seu registro e uso autorizados nos próximos anos. No Brasil, como em vários outros países do mundo, a regulação de pesticidas, bem como outros processos regulatórios, não é um processo politicamente neutro. Os processos de regulações mais restritas, levam em conta, além do conhecimento científico e importância das normas, os ganhos e perdas de grupos com relativo poder socioeconômico (MORAES, 2019). Fato que, invariavelmente, em conjunto com a má gestão dos recursos hídricos e da pobre abrangência da legislação brasileira aos grupos de contaminantes emergentes, influenciará no aumento do número de contaminantes em matrizes ambientais, agravando o problema de infraestrutura hídrica, poluição ambiental e saúde pública.

3.2 *Pesticidas*

Pesticidas são considerados compostos, ou simplesmente substâncias, que são empregados em diferentes etapas agrícolas, como produção, armazenamento dos alimentos e colheita. Qualquer que seja o termo utilizado, essas são substâncias bioativas, podendo atuar na prevenção, destruição e/ou combate de espécies consideradas indesejadas, que costumam interferir e afetar o processo de produção agrícola e o transporte de alimentos (DUFFUS; NORDBERG; TEMPLETON, 2007).

No Brasil, o termo “agrotóxico” é o mais difundido e utilizado, possuindo este o mesmo significado que o termo “pesticida”. De acordo com o Decreto Federal de número 4.074 de 04 de janeiro de 2002, em seu artigo primeiro, inciso IV traz a definição de agrotóxicos (pesticidas) como (BRASIL, 2002):

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002, p. 1).

O decreto federal 4.074 regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe dos mecanismos legais sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização dos agrotóxicos (BRASIL, 1989).

Como esses produtos são utilizados por diversas áreas profissionais, como agricultura, área ambiental, e indústria química, por exemplo, podem ser chamados por outras designações técnicas, como defensivos agrícolas, agroquímicos e mais recentemente, contaminantes emergentes. Porém, existem divergências na literatura, pois alguns termos, como defensivos agrícolas por exemplo, carregam significados que minimizam os riscos e os efeitos da utilização desses compostos. Os termos mais defendidos no meio acadêmico são aqueles que inferem às medidas e cuidados de prevenção às intoxicações, juntamente com a sua classificação adequada nas embalagens dos produtos, conforme legislação vigente.

O termo Contaminantes Emergentes, tem sido adotado devido às divergências sobre a utilização do termo mais adequado. O termo agrega variadas substâncias que compõem um grupo de novos produtos químicos, juntamente com produtos que já se encontram há mais tempo no meio-ambiente, mas que, seja pela falta de estudos ou pelo desconhecimento dos efeitos de longo prazo, seus dados disponíveis de monitoramento e dos seus efeitos toxicológicos são inexistentes, escassos ou limitados (GARELICK; MILLER; PEIJENBURG, 2014).

Os pesticidas através de estudos desenvolvidos nas últimas décadas, foram considerados contaminantes emergentes ambientais. Fazendo parte do mesmo grupo de

contaminantes fármacos, drogas ilícitas, hormônios, adoçantes artificiais, alquifenóis, compostos perfluorados, substâncias químicas presentes em produtos de higiene pessoal, dentre outros (USEPA, 2008, 2021a). Tendo em comum características físicas e químicas como a persistência e o potencial de bioacumulação no meio-ambiente, que dificultam a sua remoção e favorecem a sua distribuição e permanência nas matrizes ambientais (PEDROUZO et al., 2011) (GOMEZ et al., 2012).

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com alguns critérios, como por exemplo: toxicidade e periculosidade ambiental, finalidade de uso, origem, grupo químico e modo de ação. É possível ocorrer o enquadramento em mais de uma classe (PINHEIRO; ROSA, 2008; SANCHES et al., 2003).

Quanto ao grupo químico, os compostos são distribuídos em classes de acordo com a forma que afetam as pragas. Isso acontece devido à natureza química dos seus princípios ativos, fazendo com que muitos ingredientes atuem de forma semelhante, facilitando a sua avaliação como um grupo. Os grupos de pesticidas mais comuns e mais utilizados são os organoclorados, organofosforados, carbamatos, neonicotinóides e piretóide (USEPA, 2021b).

De acordo com finalidade de uso, os pesticidas podem ser classificados como fungicidas, herbicidas, inseticidas, raticidas, acaricidas, desfolhantes, entre outros. Sendo os três primeiros os mais difundidos na agricultura tradicional. Os fungicidas, inibem ou erradicam a ação de fungos, que na maior parte das vezes atacam plantas. Os herbicidas, são utilizados no controle de ervas daninhas, consideradas praga bastante indesejada nas plantações por representarem competição por água, luz e nutrientes, além de se tornarem mais uma fonte de novas pragas e outras doenças. E por fim, os inseticidas, aplicados para o controle de insetos, larvas e ovos de insetos (SANCHES et al., 2003).

No Brasil, a classificação oficial dos pesticidas é organizada de acordo com o grau de toxicidade das substâncias. Esse modelo leva em conta os riscos potenciais à saúde, toxicidade aguda e efeitos crônicos dessas substâncias. A classificação é realizada através do Sistema de Classificação Globalmente Unificado (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals), de sigla GHS, com a finalidade de registro e de reavaliação pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2021). Esse sistema classificatório utiliza três elementos principais de comunicação: pictogramas, palavra de sinalização e declaração de perigos, todos incluídos e expostos, obrigatoriamente, nos rótulos dos produtos. Na sequência, o Quadro 3 expõe o mecanismo de classificação:

Quadro 3: Classificação de pesticidas segundo a ANVISA.

	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5	Não Classificado
	Extremamente Tóxico	Altamente Tóxico	Moderadamente Tóxico	Pouco Tóxico	Improvável causar dano agudo	Não Classificado
Pictograma					Sem símbolo	Sem símbolo
Palavra de Advertência	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
Classe de Perigo						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
Cor da faixa	VERMELHO	VERMELHO	AMARELO	AZUL	AZUL	VERDE

Fonte: (INCA, 2021).

3.2.1 Utilização de Pesticidas no Brasil

No Brasil, os pesticidas começaram a ser utilizados na década de 1950, primeiramente na área de saúde pública, para o controle dos vetores de doenças como a malária, doença de chagas, febre amarela entre outras que assolavam o país (BRASIL, 2003). Posteriormente, durante a década de 70, o Brasil passou por um período de incentivo à produção agrícola e à política de exportação, fazendo o setor da agricultura experimentar uma de suas maiores expansões produtivas, aumentando, por conseguinte o uso agrícola de pesticidas (BAPTISTA, G. C.; BAHIA-FILHO, O.; TREVIZAN, 2001).

Em contrapartida, na década de 80, discussões sobre a necessidade de regulamentação dos pesticidas chegou ao Congresso Nacional, marcando a década como a “década da conscientização” (GOMES; BARIZON, 2014). Milhares de substâncias químicas, até então lançadas no meio ambiente e que não conseguiam ser neutralizadas por causarem desequilíbrios difíceis de serem controlados, começaram a ser estudadas com a finalidade de terem seus mecanismos de ação biológica, em termos de potencial

carcinogênico (reação com o DNA), mutagênico e teratogênico determinados. Os efeitos provenientes do potencial toxicológico dessas substâncias passaram a ser também investigados, como os de mudança no comportamento humano, consequências para a reprodução, longevidade e saúde humana (INCA, 2021; MORAES, 2019).

Entretanto, o período de conscientização da década de 80 não freou o ritmo de crescimento, havendo um aumento substancial do uso de pesticidas em 1990. O Brasil, em proporção a outros países integrantes do bloco Mercosul, ampliou suas áreas de cultivo associadas ao uso de pesticidas e a quantidade aplicada em culturas, ultrapassando outros grandes países produtores agrícolas no mundo. Tal ritmo de aumento seguiu nos anos 2000, fazendo o Brasil ultrapassar no ano de 2015 países como África do Sul, Itália, Índia, dentre outros, em relação à quantidade utilizada de pesticidas na agricultura (MORAES, 2019). Na **Tabela 3**, é possível observar os dados referentes a esse aumento, durante o período de 1991 a 2015:

Tabela 3: Utilização de pesticidas: quantidade total (em 1 mil toneladas) - médias móveis (três anos).

	1991	1995	1999	2003	2007	2011	2015	2015 (1991=100)	% sobre total mundial 2015
Argentina	26	41	63	63	77	112	208	794	5,1
Brasil	58	93	129	181	285	345	375	643	9,2
Paraguai	3	11	7	15	25	35	27	806	0,7
Uruguai	2	3	4	7	12	19	17	901	0,4
África do Sul	17	18	26	27	27	27	27	162	0,7
China	787	1.079	1.287	1.351	1.620	1.792	1.787	227	43,6
Índia	73	60	47	40	26	50	56	77	1,4
Canadá	29	32	42	35	45	66	76	257	1,8
Estados Unidos	396	427	429	420	391	391	408	103	9,9
México	27	27	27	16	47	52	46	171	1,1
Japão	80	80	80	68	62	54	53	66	1,3
Alemanha	31	29	33	35	41	43	47	152	1,1
França	95	90	107	78	76	62	71	75	1,7
Itália	93	80	82	88	78	68	61	66	1,5
Reino Unido	30	34	35	31	22	17	19	62	0,5
Mundo	2290	2.675	3.034	3.150	3.583	3.953	4.098	179	-

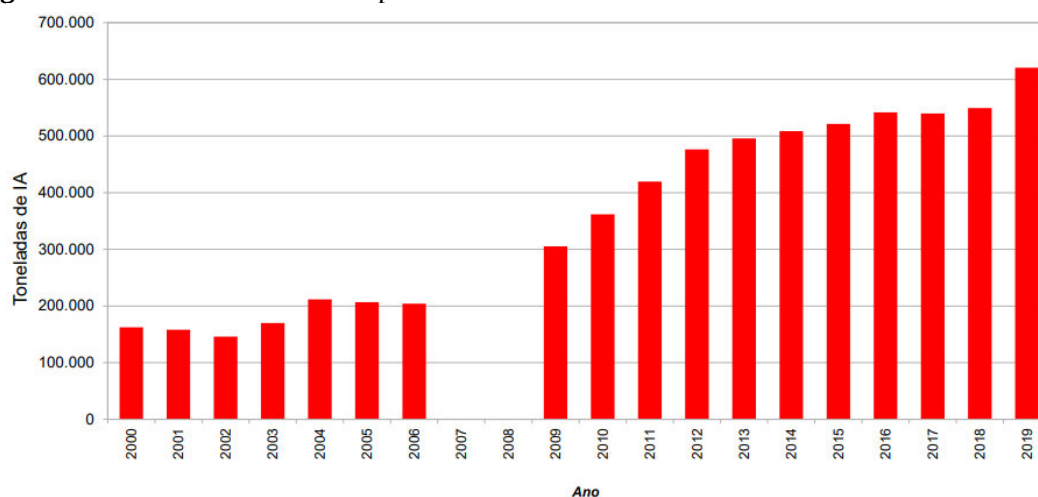
Fonte: Adaptação (MORAES, 2019)

Em 1991, o consumo de pesticidas do Brasil era equivalente a aproximadamente 14,3% do consumo dos Estados Unidos, alcançando níveis próximos deste último no ano de 2015, ano em que ambos, individualmente, correspondem a praticamente 10% do consumo mundial. Esse consumo crescente no Brasil, torna-se um empecilho para a aplicação da legislação vigente na regulamentação e monitoramento dessas substâncias. Isso dá-se porque, junto à intensificação desse consumo crescem os interesses da indústria

dos pesticidas e de grandes produtores rurais em evitar regulamentações e políticas mais rígidas. Uma vez que uma legislação mais restritiva representa para estes setores do mercado menor consumo de pesticidas e perda de capital. Quanto maior o poder e a influência do setor econômico de produção rural, e da fabricação e comercialização de pesticidas, maior será o risco da ocorrência de captura regulatória (MORAES, 2019).

Outros dados que ajudam a visualizar os índices de crescimento da utilização de pesticidas na agricultura, são os do Instituto Brasileiro do Meio-ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Os dados são expostos através da **Figura 1**, atualizados em agosto de 2020:

Figura 1: Gráfico de consumo de pesticidas no Brasil de 2000 a 2019.



Fonte: Gráfico do Histórico de comercialização de pesticidas e afins (IBAMA, 2019)

No estado da Paraíba, a métrica nacional também se aplica. Em dados referentes às vendas de pesticida por unidade federativa do Brasil, o estado da Paraíba, no intervalo dos anos de 2001 a 2016, aparece com um aumento de 350% nas vendas desses produtos com 0,2 e 0,7 toneladas comercializadas, respectivamente. Esse aumento também é expressado em dados referentes à quantidade aplicada por área cultivada em cada estado, neste caso, o aumento para o estado da Paraíba foi em torno de 550%, saindo de uma métrica de 0,4 kg/ha, em 2001, para 2,2 kg/ha em 2016 (MORAES, 2019).

O principal alerta para esse aumento crescente no consumo de pesticidas no país, é em relação ao seu alto potencial contaminante. O solo e os corpos hídricos são as matrizes que mais se contaminam com deposição de pesticidas, podendo sofrer uma série de processos que influenciam seu comportamento no meio-ambiente. Processos esses, classificados como de transporte: lixiviação, escoamento, volatilização; de retenção:

adsorção, absorção; e de transformação: decomposição e degradação (VIEIRA et al., 1999).

Em particular, os processos de transformação têm um maior potencial de geração de impactos, tendo em vista que muitos pesticidas quando degradados transformam-se em componentes ainda mais tóxicos e persistentes na natureza, como é o caso do Carbendazim. Uma vez dispostas no meio-ambiente, substâncias a exemplo do tiofanato metílico e benomil se decompõem nas matrizes ambientais formando a molécula de CAR, e outros subprodutos. No Brasil o uso de tiofanato metílico é permitido, enquanto o uso de benomil foi banido do país pela ANVISA (ANVISA, 2017).

3.2.2 Carbendazim

O Carbendazim, Metilbenzimidazol-2-ilcarbamato (CAR), com fórmula molecular $C_9H_9N_3O_2$ (Figura 2) e nº CAS 10605-21-7, é um pesticida pertencente ao grupo químico do Benzimidazol, da Classe dos fungicidas. Sua estrutura química pode ser visualizada através da **Figura 2**.

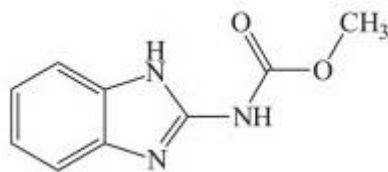


Figura 2: Molécula do Carbendazim.

O CAR é um dos principais fungicidas utilizados no Brasil para culturas de algodão, arroz, cevada, feijão, citros, maçã, milho, soja, etc. Sua aplicação pode ser foliar ou nas sementes, com limite máximo de resíduo (LMR) e intervalo de segurança que variam de 0,05 a 5mg/kg e de 7 a 35 dias (podendo ser indeterminado, devido à modalidade de emprego), respectivamente. No Brasil, o CAR é classificado como um pesticida classe 1 pela ANVISA, e possui seu uso autorizado pela agência para fins agrícolas e como preservante de madeira, com um limite de Ingestão Diária Aceitável (IDA) igual a 0,02 mg/kg por peso corpóreo (p.c.) (ANVISA, 2019a).

O Carbendazim é um fungicida de amplo espectro de ação, isto é, eficaz contra com as principais doenças por possuir mais de um mecanismo de ação. Basicamente, uma vez em contato com as plantas ou sementes, este composto atua de forma sistêmica na inibição da mitose de formação de microtúbulos, inibindo o crescimento do fungo e

afetando diretamente a divisão dos seus esporos. Contudo, em conjunto com sua eficácia, vem o alto nível de toxicidade, como seu alto potencial carcinogênico, bem como de alguns de seus metabólitos (SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014).

O CAR tem sua toxicidade reconhecida por vários países no mundo, que proibiram sua utilização ou a restringiram através de regulações, a fim de preservar a saúde e bem-estar da população e reduzir os impactos ao meio-ambiente. No Brasil ele é reconhecido como uma substância prejudicial ao meio-ambiente e como carcinogênico para seres humanos (ANVISA, 2021).

Em 2011, através da Portaria 2914 do ministério da saúde o Carbendazim passou a ser considerado um dos parâmetros de potabilidade da água. Em 2017 essa Portaria passou por um processo de consolidação juntamente com outras portarias e ofícios ministeriais, resultando na Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017, mantendo o Carbendazim como parâmetro, com o valor máximo permitido (VMP) de 120 µg/L, em conjunto com mais 26 substâncias utilizadas em pesticidas (BRASIL, 2017).

Em países como os EUA, o carbendazim tem seu uso vetado para fins agrícolas, podendo apenas ser usado em plantas de finalidade ornamentais e como preservativo industrial (USEPA, 2014). Já a União Europeia é a mais radical: não autoriza o uso do CAR para nenhuma finalidade. Esta decisão foi tomada pelo grupo após o CAR ser classificado na categoria 1B para efeitos de mutagenicidade e toxicidade reprodutiva e pelo Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Substância Químicas (GHS) (EFSA, 2010). Sendo alvo de reavaliações em vários países que possuem seu uso já regulamentado, como é o caso da Austrália, que instituiu restrições a uso do pesticidas, como proibição do uso em plantas ornamentais, gramados, uva, drupas, maçã e pêra; e do Canadá, onde o uso de Carbendazim é aprovado apenas como preservativo industrial e uso em espécies de olmo (APVMA, 2012; PMRA, 2020).

No Brasil, em dezembro de 2019, foi publicado pela ANVISA, o Edital de Chamamento de nº 1, para reavaliação de 7 ingredientes de pesticidas, incluindo o carbendazim. O edital convocou empresas portadoras de registro de pesticidas à base de carbendazim e das outras seis substâncias para discussão acerca de procedimentos de reavaliação.

Esses ingredientes foram selecionados com base em critérios de risco à saúde humana devido a aspectos toxicológicos como: suspeitas de mutagenicidade, carcinogenicidade, toxicidade para o desenvolvimento e toxicidade reprodutiva, sendo o CAR o primeiro da lista (ANVISA, 2020a), que pode ser observada no Quadro 4.

Quadro 4: Ingredientes selecionados pela ANVISA para reavaliação devido aspectos toxicológicos, em dezembro de 2019.

Classificação	Ingrediente ativo	Uso	Aspecto toxicológico que enseja preocupação
1º	Carbendazim	Fungicida	Mutagenicidade, Toxicidade para o desenvolvimento e Toxicidade reprodutiva
2º	Tiofanato metílico	Fungicida	Mutagenicidade, Desregulação endócrina
3º	Epoxiconazol	Fungicida	Desregulação endócrina, Toxicidade para o desenvolvimento e Toxicidade reprodutiva
4º	Procimidona	Fungicida	Carcinogenicidade, Desregulação endócrina, Toxicidade para o desenvolvimento
5º	Clorpirifós	Inseticida, acaricida	Neurotoxicidade para o desenvolvimento (em discussão internacionalmente).
6º	Linurom	Herbicida	Desregulação endócrina, Toxicidade para o desenvolvimento e Toxicidade reprodutiva
7º	Clorotalonil	Fungicida	Carcinogenicidade

Fonte: Adaptação Edital de Chamamento nº 1 de Dezembro de 2019 (BRASIL, 2019).

Junto a isso há o fato do CAR apresentar uma degradação muito lenta, devido à sua elevada estabilidade química, consequente do grupo Benzimidazol presente em sua estrutura molecular. Outro fato agravante, é que mesmo após processos de tratamento do esgoto bruto, os índices de remoção de CAR são baixos, chegando a níveis de apenas 36% e, em casos mais críticos, até 9%. Esses números também são indicativos da baixa eficiência dos processos de tratamentos tradicionais para esse contaminante, resultando em um efluente tratado, fonte de contaminação. Em alguns casos, inclusive, foi possível constatar de ETEs, através do comparativo das concentrações de CAR a jusante do rio e a montante, a contaminação de suas águas, demonstrando que o sistema atual ao invés de mitigar os problemas de contaminação acaba contribuindo, e em alguns casos, os agravando (MORASCH et al., 2010; SINGER et al., 2010).

O Carbendazim é considerado pela ANVISA como um pesticida Classe 1, de alta toxicidade e não à toa. O CAR em humanos aumentou as expressões de mRNA e proteínas, além de promover a atividade do CYP1A1, uma das enzimas do citocromo (CYP) P450, que é participante em reações de síntese e do metabolismo de drogas, toxinas

e componentes celulares normais) (REY-GROBELLET et al., 1996). Também foi comprovado seu caráter hepatotóxico, pela suspensão total da ação da enzima hepática CYP2D6, atuante no metabolismo de vários compostos farmacêuticos, que foi inibida pelo Carbendazim (ABASS; TURPEINEN; PELKONEN, 2009).

Em peixes de água doce da espécie *Jenynsia Multidentata*, exposto por 24h a concentrações ambientalmente relevantes do pesticida Carbendazim (<10 µg/L), foram observados efeitos tóxicos severos, de natureza genotóxica, como danos ao DNA e a respostas de biomarcadores de desintoxicação e imunidade dos animais (GÖTTE et al., 2020). Em peixes-zebra adultos e machos expostos a 0, 30 e 100 µg /L de Carbendazim durante 21 dias, foram observados efeitos no metabolismo dos glicolipídios hepáticos dos animais. Após a exposição, o peso corporal e o comprimento dos peixes diminuíram, além da diminuição de parâmetros bioquímicos hepáticos no fígado, como níveis de glicose, piruvato, lipoproteína de baixa densidade (LDL) e triglicerídeos (TG). Também foram afetados os níveis relativos de mRNA de alguns genes-chave relacionados à glicólise, somados a mudanças significativas no metabolismo de lipídios no fígado (BAO et al., 2020).

A ação do CAR foi testada em células de Leydig, presentes em túbulos seminíferos no interstício dos testículos de ratos, que foram tratados com doses de 25 mg / kg de peso corporal por dia, durante 48 dias, através de via oral. O Carbendazim foi responsável pela indução ao estresse oxidativo testicular, levando à geração de radicais livres e alterações nos antioxidantes ou enzimas sequestrantes de radicais livres de oxigênio, como superóxido dismutase (SOD), catalase, glutathione peroxidase, glutathione reductase e glutathione transferase, causando anormalidades no esperma. Ademais, em outro estudo, com camundongos púberes, o CAR interrompeu a espermatogênese por meio de vias de sinalização do receptor de estrogênio, afetando gravemente a fertilidade dos animais (LIU et al., 2019; RAJESWARY et al., 2007).

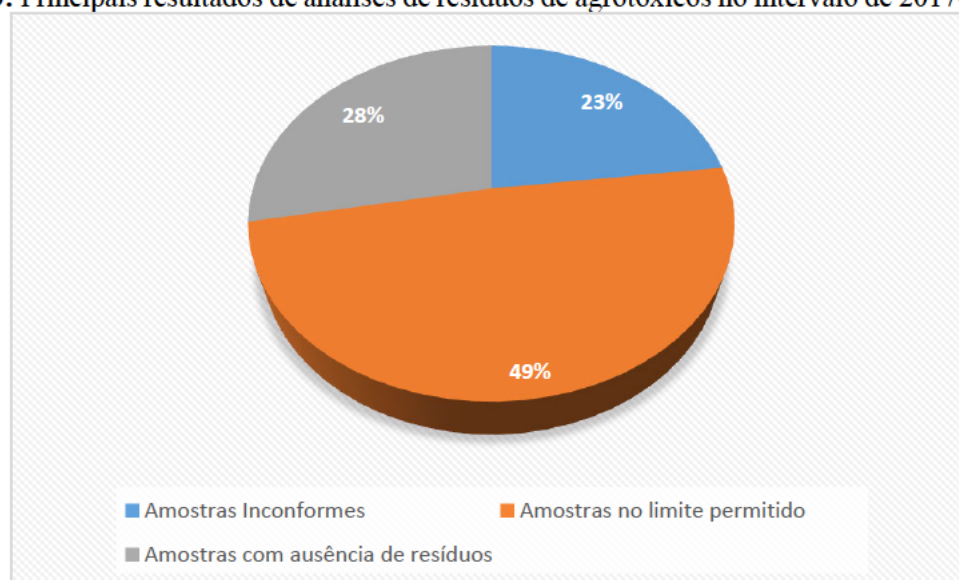
O efeito tóxico do fungicida também foi avaliado para espécie de abelha não-alvo, *Apis melífera*. Nesse caso foram avaliadas *in vitro* as mudanças na expressão de proteínas funcionais advindas da cabeça de indivíduos adultos, recém-emergidos, após o tratamento com concentração de campo de CAR durante o estágio larval. Os resultados foram alarmantes: após o tratamento com CAR, foram alterados gravemente 266 padrões de expressão de proteínas nas cabeças de adultos e 218 deles mostraram regulação negativa após a exposição ao CAR. As principais proteínas da geleia real (são uma família de proteínas multifuncionais crucial com função insubstituível na sustentação do

desenvolvimento das colônias de abelhas) também foram afetadas pelo tratamento com o pesticida, sendo significativamente suprimidas. Perda visual e olfatória, funções imunológicas, atividade muscular, comportamento social, desenvolvimento neural e cerebral, síntese e modificação de proteínas e proteínas relacionadas ao metabolismo foram outras funções provavelmente inibidas pelo tratamento com carbendazim (WANG et al., 2021).

O governo brasileiro criou em 2001 o Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), com o objetivo de monitorar as concentrações dos resíduos de pesticidas nos alimentos de origem vegetal que são consumidos pela população. Esse programa é operado pelo Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), coordenado pela ANVISA em parceria com os órgãos estaduais e municipais de vigilância sanitária e laboratórios estaduais de saúde pública das unidades federativas brasileiras (ANVISA, 2020b).

O relatório emitido pelo PARA no ano de 2020, referente aos anos 2017 a 2018 revelou que 23% das 4.616 amostras analisadas estavam inconformes, ou seja, com valores de concentração acima do permitido (ANVISA, 2019b), como mostra a **Figura 3**.

Figura 3: Principais resultados de análises de resíduos de agrotóxicos no intervalo de 2017-2018.



Fonte: Adaptação do Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxicos em Alimento 2017-2018: Relatório das amostras analisadas (ANVISA, 2020b).

Foram identificados 122 ingredientes ativos, sendo Carbendazim o terceiro a apresentar maiores números de detecção, detendo o índice geral equivalente a 11%,

correspondendo 526 amostras. O total de detecções irregulares foi de 62, deixando o Carbendazim na 5ª posição. O CAR foi detectado em amostras de vários alimentos vegetais, como frutas, hortaliças, tubérculos, etc. Os índices contiveram regularidades e irregularidades, como mostra a **Tabela 4**.

Tabela 4: Amostras de alimentos vegetais que houveram detecção da presença de Carbendazim e índice de regularidade da sua concentração nas amostras.

Amostra	LMR (mg/kg)	Detecções Regulares (%)	Detecções Irregulares (%)	Nº total de detecções
Arroz	0,5	0,61	-	2
Abacaxi	0,5	20,75	3,75	85
Goiaba	0	-	6,71	19
Laranja	5	11,52	-	44
Manga	2	18,57	-	62
Uva	0,7	11,91	-	38
Alface	0	-	3,85	11
Chuchu	0	-	1,04	3
Pimentão	0,1	49,08	2,45	168
Tomate	0,1	0,32	-	1
	0,2	25,63	-	81
Alho	5	0,27	-	1
Batata-Doce	0	-	1,27	4
Beterraba	0	-	1,12	4

Fonte: Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxicos em Alimento 2017-2018: Relatório das amostras analisadas (ANVISA, 2020b).

Podemos traduzir os dados de segurança alimentar com a aplicação em excesso ou em altas concentrações desses pesticidas em plantações. Grande parte dos resíduos de pesticidas aplicados nos alimentos são dispostos em matrizes ambientais em consequência de seus métodos de aplicação nas culturas. Um exemplo disso é a denúncia realizada pelo Ministério Público da Paraíba no ano de 2020, acionando o Estado por dano ambiental e presença de pesticida na água de João Pessoa (CORREIO, 2021). A contaminação nesse caso, aconteceu em consequência da pulverização de pesticidas por aviões em plantações de cana de açúcar, nas margens das barragens de Gramame e Mamuaba, principal bacia hidrográfica que abastece a cidade, localizadas no município de Santa Rita, região metropolitana de João Pessoa.

No tangente à água para consumo humano, de acordo com a Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017, a responsabilidade de realizar o monitoramento de controle da qualidade da água fica a cargo das concessionárias de serviço de abastecimento de água. Os municípios brasileiros são obrigados a realizar dois testes da água por ano para analisar a presença dos 27 tipos de pesticidas, inclusive na

Portaria, na água que chega até ao consumidor final. A responsabilidade de cobrar pelos resultados desse monitoramento é da autoridade de saúde pública local. Sendo as Secretarias Estaduais e Municipais de Saúde e pelo Ministério da Saúde, a partir do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) (SISAGUA, 2020). No entanto, segundo dados fornecidos pelo Sisagua, por meio da Lei de Acesso à Informação, no período entre 2014 e 2017, apenas 31% dos municípios brasileiros apresentaram o resultado dos testes.

No estado da Paraíba, a concessionária responsável pelo tratamento e distribuição de água é a Companhia de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA), que através de seu website, declara que a realização de análises periódicas de pesticidas e metais em amostras de água bruta, tratada e da água distribuída, é realizada conforme recomenda a legislação vigente (CAGEPA, 2009a).

As diretrizes para o monitoramento de qualidade de águas de rios e mananciais são dadas através da Resolução CONAMA 357/2005. Diferente da Portaria de consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017, a Resolução 357 contempla uma menor quantidade de pesticidas, fator que impede o monitoramento de alguns pesticidas em águas superficiais e subterrâneas. O CAR por exemplo, não aparece na resolução, sendo sequer um parâmetro de controle para a qualidade das águas de rios e outros recursos hídricos (BRASIL, 2005a).

Na Paraíba, o órgão que realiza a gestão dos recursos hídricos é a Agência Executiva de Gestão das Águas (AESAs), enquanto que o monitoramento de águas interiores é realizado pela Superintendência de Administração do Meio Ambiente (SUDEMA). As análises de monitoramento realizadas no estado, como em grande parte do Brasil, contemplam os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos das águas, não incluindo análises de detecção e determinação de pesticidas que constam na Resolução vigente (SUDEMA, 2021).

A falta de monitoramento somado às evidências do não cumprimento da legislação por parte do setor agropecuário, e dos próprios estados, deflagram a insegurança sobre a quantidade de tóxicos que podem estar sendo ingeridos na água e sobre a saúde pública no país. Portanto, é urgente a necessidade de monitoramento desses pesticidas em regime de rotina e em maior frequência, por parte dos órgãos públicos e de programas ambientais. Podendo ser facilitado através de regulações mais rígidas e pelo desenvolvimento de análises de determinação que reduzam o custo e o tempo envolvidos nessa tarefa.

Por este somatório de razões é justificável o desenvolvimento de métodos analíticos precisos, sensíveis e de rápida execução que possibilitem o monitoramento regular deste fungicida em águas. Sendo águas de rio um dos principais focos, por não possuírem tratamento e fazerem parte de importantes equilíbrios ecossistêmicos na natureza e serem consumidas e utilizadas em atividades domésticas por populações ribeirinhas.

3.3 Métodos Analíticos para Determinação de Carbendazim em águas

Com o aumento no interesse da comunidade acadêmica no carbendazim, devido a contaminações de alimentos, solos e águas, pelo seu potencial tóxico e por estar ligado a diferentes tipos de câncer e desequilíbrios hepáticos e hormonais, os estudos envolvendo metodologias analíticas que visem maior seletividade e precisão têm ganhando notoriedade (BAO et al., 2020; DAUNDKAR; RAMPAL, 2014; LI et al., 2020; SONG et al., 2021; SOOD; CHOUDHARY; WANG, 2013).

A cromatografia e espectrometria ainda detêm boa parte do quantitativo de métodos desenvolvidos para análise de substâncias Orgânicas, tal qual é o caso dos pesticidas. Isso acontece devido a essas técnicas ainda serem consideradas de uma maior aplicabilidade analítica por se crer possuírem maior sensibilidade e seletividade.

Uma série de métodos têm sido desenvolvidos e outros replicados para a determinação de CAR em diferentes matrizes, como alimentos, bebidas, água potável, águas de rio, solos, etc. As metodologias contam com técnicas de Cromatografia líquida de alta performance com detecção em matriz de diodo (HPLC- DAD), (SCHEEL; TEIXEIRA TARLEY, 2020); cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (WAN et al., 2021); cromatografia de íons com detector de fluorescência e reator fotoquímico (SUBHANI et al., 2013); cromatografia em cama delgada combinada com espectroscopia de espalhamento Raman intensificado (SHEN et al., 2021); determinação colorimétrica com uso de aptâmeros (WANG et al., 2020); espectroscopia UV-Vis e infravermelho (LU et al., 2021; VALDERRAMA; VALDERRAMA; CARASEK, 2022); espectrometria de massa (SINGER et al., 2010).

O método de cromatografia líquida de alta performance desenvolvida por Scheel e Teixeira (2020) obteve como um dos resultados, o limite de detecção (LD) valores entre 0,23 e 0,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Enquanto que Singer (2010), com espectrometria de massa, alcançou

um LD de $1,6 \times 10^{-11}$ mol.L⁻¹ em amostras de água de rio e de $4,8 \times 10^{-11}$ mol.L⁻¹ em amostras de esgotos. Um LD de ordem de 10^{-9} foi alcançado através do método colorimétrico de Wan e colaboradores (2021), igual a $2,2 \times 10^{-9}$, detectando o fungicida em concentração de 86,7 ng.L⁻¹ em água potável e águas superficiais.

Contudo, os métodos tradicionais supracitados, exigem etapas prévias à etapa de detecção e à etapa de quantificação do analito. Essas etapas são equivalentes ao tratamento da amostra, podendo ser de pré-concentração ou derivatização de compostos, e em alguns casos processos de extração, conhecidos por serem trabalhosos e por favorecer a formação de compostos voláteis e tóxicos (POSSIDÔNIO et al., 2003). Tudo isso faz com que essas metodologias dependam de uma instrumentação sofisticada, demandando custos altos e tempo considerável em cada etapa do método (MALEKI; SAFAVI; SHAHBAAZI, 2005).

Por estas razões, métodos voltamétricos têm sido considerados excelentes opções para detecção e determinação de compostos orgânicos, devido aos aspectos positivos serem diametralmente opostos aos negativos referentes aos métodos tradicionais. A voltametria ainda garante uma variedade de eletrodos, pulsos elétricos, velocidade varredura, intervalos de frequência, amplitudes de pulso, dentre outras variáveis, garantindo possibilidades de combinações que conferem aos métodos alta seletividade e sensibilidade, com obtenção de baixos LD para o analito alvo.

Sendo possível observar tais informações na **Tabela 5**, onde foram sumarizadas as aplicabilidades da voltametria para determinação de carbendazim em matrizes aquáticas, ambientais e alimentares, usando diferentes superfícies eletródicas, (com ou sem modificações) em metodologias para a determinação de concentrações em nível traço do pesticida.

Tabela 5: Análises voltamétricas de carbendazim em baixas concentrações em matrizes aquosas usando diferentes técnicas de pulso.

Matriz	Técnica	*Limite de detecção (µg L ⁻¹)	Referência
Água e Solo	VPD	0,009	(SUNDARI; PALANIAPPAN; MANISANKAR, 2010)
Água	VOQ	0,38	(GUO et al., 2011)
Água de Rio	VOQ	10,5	(RIBEIRO et al., 2011)
Água de Rio	VPD	57,36	(ASHRAFI; GUZSVANY, 2012)

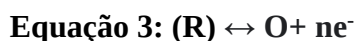
Águas naturais e enriquecidas	VOQ	22,0	(FRANÇA et al., 2012)
Solo e água da torneira	VPD	0,96	(OUYANG et al., 2014)
Água, solo e vegetais	VOQ	109,94	(NOYROD et al., 2014a)
Solo, fruta, soro sanguíneo, urina e águas subterrâneas	VPD	0,59	(KHARE; DAR; SRIVASTAVA, 2015)
Água e suco comercial	VPD	0,67	(RAZZINO et al., 2015)
Água subterrânea, solo e pepino	VPD	0,15	(WEI; GAN; WU, 2018)
Águas naturais	VRAPD	325,02	(DA SILVA SANTOS et al., 2020)
Água potável, águas residuais, suco de laranja e folhas de alface	VPD	0,44	(SANT'ANNA et al., 2020a)
Água de rio e urina sintética	VC	3,44	(WONG et al., 2021)
Água enriquecida	VC	$2,58 \times 10^{-5}$	(LI et al., 2022)

VPD – Voltametria de pulso diferencial. VOQ – Voltametria de Onda Quadrada. VRAPD – Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. VC – Voltametria Cíclica *Limites de detecção adaptados para $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.4 Princípio dos Métodos Voltamétricos

A voltametria baseia-se na medida da corrente (i) em uma célula eletroquímica, controlado pelo ajuste de potencial elétrico (E), sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo (SKOOG, D.A; WEST D.M. & HOLLER, 2006). Essa correlação, entre corrente (i) e potencial (E), pode ser expressada pela **Equação 1** e as reações de oxirredução que podem ocorrer na superfície do eletrodo nas **Equações 2 e 3**:

$$\text{Equação 1: } i = f(E)$$



Em que:

i = medida da corrente

E = potencial elétrico

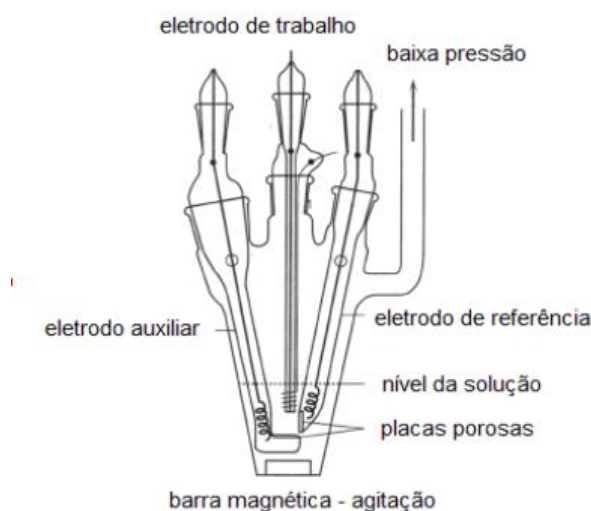
O = forma oxidada;

R = forma reduzida;

ne^- = número de elétrons envolvidos na reação.

O registro gerado através da leitura da corrente em função do potencial é chamado voltamograma. Para a obtenção das medidas de corrente e geração do voltamograma, utiliza-se um sistema contendo um potenciostato acoplado a três eletrodos, de trabalho, referência e auxiliar, e um microcomputador. Na cela voltamétrica, os três eletrodos são posicionados lado a lado e imersos em um eletrólito contendo o analito. O potencial do eletrodo de referência permanece estável, enquanto a corrente em função do tempo é medida entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar, sendo este último geralmente um eletrodo de platina (FAVARON, 2004). A **Figura 4** abaixo ilustra o sistema:

Figura 4: Configuração ilustrativa de uma célula voltamétrica contendo os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar.



Fonte: (PACHECO et al., 2013).

Nos métodos voltamétricos de maneira geral, são utilizados eletrólitos suporte, escolhidos de acordo com o analito a ser analisado, afim de conferir à cela voltamétrica eletrocondutividade adequada, além de garantir força iônica ao meio e controle do pH. Os eletrólitos de suporte são preparados a partir de sais inertes e suas concentrações ficam em torno de 50 a 100 vezes mais altas que as do analito ou espécie a ser estudada. (PACHECO et al., 2013).

A corrente total medida pelo sistema, é o somatório da corrente faradáica, decorrente da reação de oxirredução do analito na superfície do eletrodo, e da corrente capacitiva, que é a aquela necessária para carregar a camada elétrica dupla que existe na interface eletrodo/solução, onde acontece a maior diferença de potencial. Muitos ganhos instrumentais relativos aos últimos anos vêm em decorrência da diminuição da contribuição da corrente capacitiva na medida da corrente total (PACHECO et al., 2013).

Dentre os métodos de varredura de potencial mais utilizados dentro da voltametria, tem-se a voltametria cíclica, utilizada para obtenção de informações qualitativas do processo redox, como estudos mecanísticos, termodinâmicos e cinéticos. A modalidade também é utilizada para obter informações sobre reações heterogêneas de transferência de elétrons e acerca de reações químicas acopladas a processos adsorptivos. Dessa forma, os voltamogramas cíclicos visam definir e investigar o comportamento elétrico do analito e da reação, que pode ser classificada como reversível, quase reversível e irreversível (BRETT e BRETT, 1996; WANG, 2002).

Na voltametria há também as técnicas de pulso, que variam entre voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada. São modalidades de aplicação quantitativa das espécies estudadas, pois apresentam maior sensibilidade consequentemente uma maior resolução de pico, além de requererem menor tempo de análise (BRETT e BRETT, 1996). Tais técnicas são baseadas na aplicação de degraus de potencial, fixos ou variáveis. Após a aplicação dos pulsos de potencial, a corrente capacitiva se extingue de forma mais rápida em comparação com a componente faradáica da corrente, sendo o sinal analítico mensurado ao final da aplicação com um menor ruído (BRETT e BRETT, 1996; WANG, 2002; AGOSTINHO et al., 2004; SCHOLZ, 2009;).

As técnicas de pulso têm sido muito exploradas no campo dos métodos voltamétricos para pesticidas, com determinações simultâneas e unielementares, com eletrodos em diferentes materiais (com e sem modificação). Para análises do fungicida carbendazim, os estudos mais recentes se concentram nas técnicas de voltametria de onda quadrada (VOQ), utilizando eletrodos variados de carbono, como eletrodo de carbono vítreo (CV), eletrodo de pasta de carbono (EPC), eletrodo de diamante, eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), a grande maioria com modificações químicas (FRANÇA et al., 2012; NOYROD et al., 2014a; MAXIMIANO; CARDOSO; ARRUDA, 2016; MAXIMIANO et al., 2018; RAZZINO et al., 2015; WONG et al., 2021); e voltametria de pulso diferencial (VPD), a maioria com eletrodos de CV e EPC (LI et al., 2022; SANT'ANNA et al., 2020b; WEI; GAN; WU, 2018; YAO et al., 2014). As

modificações químicas nos eletrodos podem ser feitas por eletrodeposição, adsorção por interações iônicas, covalentes (entre outros) e podem ser transitórias ou permanentes e (PACHECO et al., 2013). As modificações químicas podem acontecer por filmes de mercúrio e bismuto, ftalocianinas, quitosanas, surfactantes, nanotubos de carbono (funcionalizados ou não), etc. (LU et al., 2018). Em todos os casos, as modificações são estudadas e experimentadas com o intuito de aumentar a sensibilidade e seletividade do método, aumentando a interatividade elétrica entre o eletrodo de trabalho e a espécie eletroativa.

A escolha do tipo de eletrodo, incluindo seu material, devidamente associado à técnica voltamétrica que deseja ser utilizada, deve atribuir ao método: estabilidade nas análises, seletividade e elevada sensibilidade (BRETT e BRETT, 1996; WANG, 2002). Os eletrodos mais utilizados são os eletrodos de prata, CV, platina, grafite pirolítico (conhecido como GP), ouro, prata, cobre, eletrodo de pasta de carbono (EPC), este último geralmente composto por pó de grafite, óleo mineral mais uma porção de um modificante) e o eletrodo DDB. Além de apresentarem vantagens quando bem escolhidos e empregados em metodologias capazes de explorar seus potenciais, tais eletrodos também têm sido muito usados para a substituição do eletrodo de mercúrio devido à sua toxicidade (WANG, 2002).

É crescente a expansão da utilização do eletrodo de carbono em análises eletroquímicas e isso é devido a algumas características únicas do material, como exemplos, seu baixo custo e sua inércia química que proporciona adequação desse eletrodo em uma série de análises de detecção, além da sua faixa de potencial ampla e baixa corrente de fundo (WANG, 2002). As vantagens dos eletrodos de carbono consistem no fato do material ser eletroquimicamente inerte, como dito anteriormente e por existir uma série de alótropos, com diferentes propriedades, o que acaba permitindo um enorme leque de escolha de materiais de eletrodos (BRETT e BRETT, 1996).

3.5 Contabilidade de Custos: Conceitos Básicos

A contabilidade de custos surgiu em meados do século XVIII, em meio à revolução industrial e à necessidade de um cálculo mais fiel e preciso acerca dos custos de produção e venda de produtos de fabrico industrial. Muito além disso, a contabilidade de custos proporcionou o levantamento e a administração de informações de cunho

gerencial, significando a longevidade de uma empresa e a sua saúde nos negócios, ganhando papel de destaque nas empresas. (BORNIA, 2010). Hoje a contabilidade de custos é tida como essencial para a avaliação de saúde de um negócio, além de poder ser aplicada inclusive na área prestação de serviços.

Tal modalidade contábil trouxe contribuições valiosas nos estudos e entendimento das correlações de estoque industrial e os custos de produtos vendidos e do período, juntamente dos inventários inicial e final de produção. Tornando possível determinar os custos dos produtos vendidos. Esses conceitos ganharam grande notoriedade nas últimas décadas de forma que foram importados para outros setores além do industrial, ganhando diferentes princípios de custeio e novos modelos de análise de custos (BORNIA, 2010).

Para tal, a contabilidade de custos faz uso de alguns conceitos básicos, como tipos de custos, tipificação da maneira de aplicação/perda financeira, etc. Esses conceitos auxiliam no entendimento e levantamento dos casos para estudo de custos, codificando de forma simples e manejável o aspecto financeiro das situações em que é aplicado. Os principais conceitos e seus significados seguem no **Quadro 5** abaixo:

Quadro 5: conceitos básicos da contabilidade de custos e suas definições.

Conceitos Básicos	Definições
Gasto	É o valor empregado na aquisição de insumos pela empresa, tendo estes sido usados ou não.
Desembolso	Ato do pagamento, podendo ocorrer em momento diferente do gasto.
Despesa	Valor de todos os insumos consumidos para o funcionamento da empresa sem relação direta com a fabricação.
Custo de fabricação	Valor dos insumos correspondentes à produção dos produtos da empresa.
Custos de Matéria-prima (MP)	São os materiais ingredientes usados para fabricação do produto, sendo possível a sua separação em unidades física específicas.
Custos de Mão de Obra direta (MOD)	São os custos com relação direta com os trabalhadores em atividades de confecção do produto.
Custos indiretos de fabricação (CIF)	Todos os outros custos da produção, ex.: mão de obra indireta, energia elétrica, custos de telefonia, energia elétrica, etc.
Custo gerencial	Valor dos bens e serviços usados pela empresa.
Perda	Valor dos insumos consumidos de maneira anormal.
Desperdício	Esforço econômico que não agrega valor ao produto e as ineficiências normais do processo de produção.

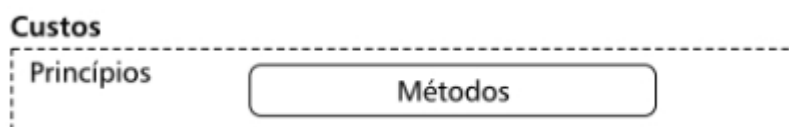
Custo ideal	Valor dos insumos usados de forma eficiente pela empresa.
Custos totais	Montante usado para fabricação de todos os produtos no período.
Custos Unitários	Custo para se fabricar uma unidade do produto.
Investimento	Valor de insumos adquiridos e não usados no período, podendo ser usados em períodos posteriores.
Custos Fixos	Independem do nível de atividade da empresa a curto prazo, não variando com a variação no volume da produção da empresa.
Custos Variáveis	Estão relacionados diretamente com a produção, crescem e decrescem de acordo com o aumento e a diminuição de atividades da empresa, respectivamente.
Custos Fixos	Facilmente alocados às unidades de alocações de custos.
Custos Variáveis	Não podem ser alocados às unidades de alocações de custos, necessitando de correlações.

Fonte: Adaptação (BORNIA, 2010).

3.5.1 Princípio de Custeio e Métodos de Custeio

De forma simplista, o princípio de custeio e os métodos de custeio são utilizados para a análise de um sistema de custos. O princípio de custeio está ligado ao objetivo do sistema de custos. Este consiste no tipo de enfoque que se dá ao levantamento das informações, ou seja, no tipo de informação que o sistema deve gerar. Já o método de custeio, diz respeito ao lado processual do levantamento das informações. O método determina como será realizado o levantamento das informações, ou seja, como serão processados os dados afim de gerar as informações necessárias (BEBER et al., 2004; BORNIA, 2010). As informações apresentadas podem ser visualizadas na **Figura 5** abaixo:

Figura 5: Esquema que ilustra um sistema de custos e a relação entre os princípios de custeio e métodos de custeio.



Fonte: adaptação (BORNIA, 2010).

São três os princípios de custeio comumente adotados pelas empresas: custeio variável, custeio por absorção integral e custeio por absorção ideal. No custeio por absorção integral, a totalidade de custos fixos e variáveis são atribuídos aos produtos. Em contrapartida, o custeio variável atribui aos produtos apenas os custos variáveis, sendo os custos fixos considerados como custos do período. E o custeio por absorção ideal computa os custos fixos e variáveis aos produtos, porém excluindo os desperdícios da fabricação (BORNIA, 2010).

Os métodos de custeio mais usados pelas empresas são 4: custeio baseado em atividades, método dos centros de custos, o método de esforço de produção e o método de rateio simples. Qualquer destes métodos pode ser aplicado em conjunto com qualquer um dos três princípios de custeio. Neste trabalho será utilizado o método do rateio simples (como será mostrado mais a frente, no capítulo II), de forma a trabalhar neste tópico somente a sua definição (BEBER et al., 2004; BORNIA, 2010).

3.5.2 Método de Rateio Simples

Este é o mais básico e elementar de alocação de custos indiretos dentre todos os métodos de custeio. O método do Rateio Simples funciona alocando os custos aos produtos por meio de um critério qualquer, como unidades físicas, matéria-prima ou mão de obra direta. Para os cálculos, é considerado o montante total do critério adotado, a porcentagem do montante de cada produto dentro do total (montantes parciais) e os custos indiretos totais da fabricação dos produtos. Por exemplo, no caso de se escolher o critério de unidades físicas, para o cálculo são considerados a produção total da empresa, a respectiva produção em unidades de cada produto fabricado e os custos indiretos totais da fabricação (CIF) dos produtos. Para a alocação dos CIF, é calculado a porcentagem de cada produto no montante fabricado, e a partir das frações encontradas é calculado a parcela dos CIF referentes a cada produto. Neste caso temos a expressão demonstrada a partir da **Equação 4**. Assim é possível descobrir de forma simples, os custos envolvidos na fabricação do produto e a sua precificação, visando garantir a margem de lucro esperada.

Equação 4: cálculo para custeio de um produto.

$$\% P1, CIF_T = CIF_{P1}$$

Fonte: Adaptação BORNIA, 2010.

Em que

$\%P$ = é a percentagem de produtos do tipo 1 que foram fabricados em relação ao montante das unidades de todos os produtos fabricados pela empresa.

CIF_T = Custos fixos indiretos de fabricação referentes a produção do montante das unidades de todos os produtos fabricados.

CIF_{P1} = Parcela dos custos indiretos referentes a fabricação de P1.

A expressão pode ser utilizada para qualquer quantitativo de itens produzidos ou outros critérios-base, procedendo-se da mesma maneira que a apresentada no exemplo acima.

O método de Rateio Simples não fornece informações complexas acerca de questões gerenciais e de detecção de desperdícios, por exemplo. Porém, fornece simplicidade e praticidade na alocação dos custos, permitindo que a distribuição possa ser calculada por diferentes critérios-base afim de compará-los e escolher o que traduz melhor a realidade da empresa. Ajudando na tomada de decisão rápida e na visualização do comportamento individual dos produtos e dos CIF.

3.6 Viabilidade Econômica e os Métodos de Avaliação de Investimento

As análises de viabilidade econômica para um projeto são extremamente importantes pois revelam aspectos positivos ou negativos relativos ao seu desempenho financeiro (GOMES, 2013). Para tal, são levados em consideração os recursos disponíveis para a execução do projeto, bem como a capacidade de retorno do capital investido inicialmente (RODRIGUES; ROZENFELD, 2013).

Para que as análises sejam realizadas as mais próximas da realidade e permitam a percepção dos gestores aos benefícios que o projeto pode promover à entidade, existem métodos de avaliação do investimento e retorno. As principais vertentes metodológicas são as baseadas no fluxo de caixa e as baseadas em resultados econômicos/ contábeis (FREZATTI, 2011).

A primeira vertente mencionada, considera os fluxos de caixa do projeto, ou seja, as entradas e saídas de caixa que decorrem da sua implementação, relevando questões de apropriações, deferimentos, provisões e amortizações. Os métodos mais adotados baseados no fluxo de caixa são: Período de Payback Simples (PPS), Período de Payback

Ajustado (PPA), Taxa Interna de Retorno (TIR), Taxa Interna de Retorno Ajustada (TIRA), Lucratividade e Valor Presente Líquido (VPL) (FREZATTI, 2011).

A segunda vertente, considera os impactos econômicos gerados pelo projeto, levantados a partir de demonstrações de balanços patrimoniais e demonstrações de resultados. Nesta vertente, diferente da primeira, as metodologias consideram em suas projeções questões de apropriações, deferimentos, provisões e amortizações. As metodologias mais aplicadas são as de Taxa Média de Retorno, conhecida pela sigla EVA, do inglês Economic Value Added (FREZATTI, 2011; GOMES, 2013).

3.6.1 Método de Desconto de Fluxo de Caixa

A metodologia do Desconto de Fluxo de Caixa é baseada no conceito de que o dinheiro possui um valor diferente em relação ao tempo. Neste caso, o valor de um ativo é correspondente ao somatório dos valores presentes dos seus fluxos de caixa futuros (que são esperados) (LIANG et al., 2015; QUEIROZ; MLADENOVIC, 2020). Para isso, é utilizada uma taxa de desconto apropriada, que reflete os riscos associados a esta estimativa (ENDLER, 2004). O seu cálculo pode ser expressado pela seguinte fórmula da **Equação 5** (DAMADORAN, 1997):

Equação 5: Fórmula para cálculo do valor do Fluxo de Caixa Descontado.

$$VPFC = \sum_{t=1}^n \frac{FCt}{(1+i)^t}$$

Fonte: DAMADORAN, 1997.

Em que:

VPFC: valor presente dos fluxos de caixa;

n: vida útil do ativo;

FCt: fluxo de caixa esperado no período t.

i: taxa de desconto refletindo o risco inerente aos fluxos de caixa esperados.

De forma prática, a primeira etapa para avaliação econômica de um projeto é construir o fluxo de caixa utilizando métodos de avaliação de investimentos. É necessário

definir todas as entradas e saídas de capital dentro do ciclo que foi planejado para o projeto. Com o fluxo de caixa levantado, é possível otimizar os processos de tomada de decisão que envolvem o projeto em foco. Os métodos mais comuns utilizados para essa finalidade são o VPL, TIR e o PP. Juntamente ao método de avaliação é definida como referência uma Taxa Mínima de Atratividade (TMA), utilizada como parâmetro para o deferimento ou indeferimento de investimento. A TMA auxilia na análise de viabilidade de investimento, avaliando o mínimo a ser alcançado para que este seja considerável aplicável (RODRIGUES; ROZENFELD, 2013).

3.6.2 Valor Presente Líquido

O VPL se baseia na transferência para o presente de todas as variações de caixa futuras (esperadas), ou seja, as entradas, bem como as saídas de capital, descontadas da TMA (REBELATTO, 2004).

O projeto deve ser aceito se o seu VPL for positivo, comprovando que seu retorno à empresa é superior a seu custo de capital (FREZATTI, 2011). Deve ser rejeitado se o seu VPL for negativo, pois neste caso comprova que o projeto consome a riqueza do investidor (MACEDO e LUNGA, 2010). O Cálculo de VPL pode ser realizado através da **Equação 6** abaixo:

Equação 6: Fórmula para cálculo do Valor Presente Líquido de um projeto.

$$VPL = \sum_{t=1}^n \frac{FCt}{(1+i)^t} - I$$

Fonte: MACEDO e LUNGA, 2010.

Em que:

VPL: Valor Presente líquido

I: valor de investimento inicial

n: vida útil do ativo;

FCt: fluxo de caixa esperado no período t.

i: taxa de desconto refletindo as o risco inerente aos fluxos de caixa esperados.

3.6.3 Taxa Interna de Retorno

A TIR é calculada com base no fluxo de caixa do projeto e equivale à taxa de desconto que torna iguais o valor presente dos lucros futuros com os gastos com o investimento no projeto (FREZATTI, 2011). Se a TIR for maior que TMA significa que o projeto é atrativo economicamente e deve ser aceito, já se a TIR e a TMA forem iguais, isso significa que o projeto indifere do ponto de vista econômico, e por fim, se a TIR for menor que a TMA significa que o projeto não é atrativo economicamente, uma vez que seu retorno é inferior a seu investimento. (RODRIGUES e ROZENFELD, 2013).

Seu cálculo dá-se através da mesma fórmula usada para o VPL igualada a zero, como é possível observar na **Equação 7**, abaixo:

Equação 7: Fórmula para cálculo do valor da Taxa Interna de Retorno.

$$0 = \sum_{t=1}^n \frac{FCt}{(1 + TIR)^t} - I$$

Fonte: (DINIZ JÚNIOR; TORRES, 2013).

3.6.4 Relação Benefício-Custo

Esta relação externa a porcentagem que o valor presente das entradas representa referente ao valor presente das saídas de caixa. Assim sendo, o projeto é considerado promissor quando a relação benefício-custo (B/C) é superior a um, o que representa um aumento de capital, em outras palavras, geração de valor e riqueza para a entidade empresarial (MACEDO; LUNGA, 2010). A relação B/C pode ser observada pela expressão da **Equação 8**:

Equação 8: Cálculo da relação Benefício-Custo.

$$\frac{B}{C} = \sum \frac{\text{Valor Presente das Entradas de Caixa}}{\text{Valor Presente das Saídas de Caixa}}$$

Fonte: MACEDO e LUNGA, 2010.

3.6.5 Período e Payback simples e ajustado

O Período de Payback simples, é correspondente ao tempo necessário para a empresa recuperar, através de entradas de caixa, o valor investido para a execução do projeto. Já o Período de Payback ajustado, é um aperfeiçoamento do método de payback simples, onde é realizada uma projeção do fluxo de caixa e aplicada uma taxa de custo de oportunidade (taxa de juros) (FREZATTI, 2011; FAMÁ et al., 1998).

As fórmulas para aplicação dos cálculos para payback simples e ajustado seguem abaixo nas **Equações 9 e 10**:

Equação 9: Fórmula para cálculo de Período de Payback simples.

$$\frac{|FCj_-|}{(|FCj_-| + |FCj_+|)} \times (Ano_+ - Ano_-) + Ano_-$$

Fonte: RODRIGUES E ROZENFELD, 2013.

Em que:

FCj: Fluxo de Caixa acumulado;

Ano+ : Período de tempo que o investimento gera lucro.

Ano_ : Período de tempo que o investimento ainda é negativo;

Equação 10: Fórmula para cálculo do Período de Payback ajustado.

$$\frac{|FCCDj_-|}{(|FCCDj_-| + |FCCDj_+|)} \times (Ano_+ - Ano_-) + Ano_-$$

Fonte: RODRIGUES E ROZENFELD, 2013.

Em que:

FCCDj: Fluxo de Caixa acumulado descontado

Desse modo, os critérios considerados para avaliação de um projeto são em relação ao período de payback, calculado através das projeções, e o período máximo estabelecido pela empresa para recuperação de seu capital investido. De forma que se o período de payback for superior ao período estabelecido para recuperação do capital investido, o projeto deve ser refutado. Sendo o projeto deferido quando o período de payback for inferior ao período de recuperação de capital. E no caso de ambos os períodos

serem iguais, cabe à equipe gerencial avaliar a melhor decisão (RODRIGUES; ROZENFELD, 2013, FREZATTI, 2011).

3.6.6 Viabilidade Técnica

Para a análise da viabilidade técnica do projeto proposto por este trabalho, serão avaliados critérios como exequibilidade de análise (de acordo com os insumos e investimentos necessários), reprodutibilidade e repetibilidade da técnica, bem como o Limite de detecção e o Limite de Quantificação atingidos pela metodologia. Além disso, também será avaliado o impacto ambiental do método, com base nos critérios de utilização de reagentes químicos e na geração de resíduos químicos. Todos esses aspectos serão tratados no Capítulo I e II deste trabalho.

4 ÁREA DE ESTUDO

4.2 Caracterização do Município de Cruz do Espírito Santo

Cruz do Espírito Santo fica localizado na Microrregião Mata Paraibana do Estado da Paraíba e na Mesorregião de Cruz do Espírito Santo. Possui altitude de aproximadamente 19 metros distando 24,74 Km da capital, João Pessoa. Sua Área é equivalente a 196 Km², representando 0,3466% do Estado da Paraíba, 0,0126% da Região Nordeste e 0,0023% do território Brasileiro (BRASIL, 2005b).

4.3 Aspectos Socioeconômicos

O município atualmente possui uma população estimada de aproximadamente 17.599 habitantes, com 5.890 residentes na área urbana, e Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (IDHM) igual a 0,552, avaliado pela última vez em 2010 (BRASIL, 2005b; IBGE, 2021). Cruz do Espírito Santo possui índice de esgotamento sanitário adequado -isto é, o esgoto sanitário é coletado, transportado e tratado, antes de ser disposto em corpo hídrico- de 21,9% e possui 36,5% dos domicílios urbanos em vias públicas com urbanização adequada – ou seja, o município possui a presença de bueiro,

calçada, pavimentação e meio-fio em áreas urbanas. Índices alarmantes, tendo em vista o impacto negativo da falta de saneamento adequado na saúde e bem-estar da população, bem como aos índices de poluição por contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos pela disposição de esgotos sanitários sem tratamento.

No tangente à economia, as atividades ligadas ao setor primário predominam no município. Dados do censo agropecuário do ano de 2017 do IBGE, revelam que 13.244 hectares do município correspondem à área utilizada por 1.855 estabelecimentos agropecuários (divididos entre pastagens e lavouras). Do total de estabelecimentos, 530 declaram fazer uso de pesticidas, enquanto que os outros 1.324 afirmam não utilizar. Deste total, apenas 263 estabelecimentos contam com a prática de irrigação.

Os dados expostos previamente, ajudam a demonstrar que o percurso do Rio Paraíba (limites de sua bacia hidrográfica) no município é marcado por práticas agrícolas tradicionais e intensivas (IBGE, 2017). Na **Tabela 6** é possível tomar nota das culturas agrícolas com maior número de produção no município, de acordo com número de estabelecimentos produtores, área colhida e quantidade produzida por ano (IBGE, 2017).

Tabela 6: Dados referentes às culturas agrícolas mais produzidas no município de Cruz do Espírito Santo no ano de 2017.

Cultura	Nº de estabelecimentos produtores	Área Colhida (hc)	Quantidade produzida (T)
Banana*	12	3	28
Coco-da-Baía*	18	13	52,5
Abacaxi*	43	48	1.152
Abóbora	69	7	11
Cana-de-açúcar	165	4.461	197.330
Fava	103	18	12
Mandioca	1.375	726	4.543
Milho	125	42	50

Fonte: (IBGE, 2017). * Para os itens demarcados foram considerados o nº de produtores agrícolas com mais de 50 pés dos frutos.

O índice mais alto de produção veio da cana-de-açúcar, cerca de 23,62% mais que a média de quantidade produzida das demais culturas, pode ser explicado pela criação do Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL) em 1975. O programa dispunha de benefícios fiscais, que visavam incentivar as comunidades com a produção e cultivo da cana-de-açúcar. Isso acabou gerando o aumento do uso de fertilizantes e pesticidas, e consequentemente, intervenções na cobertura vegetal (ABRAHÃO, 2006). No caso do

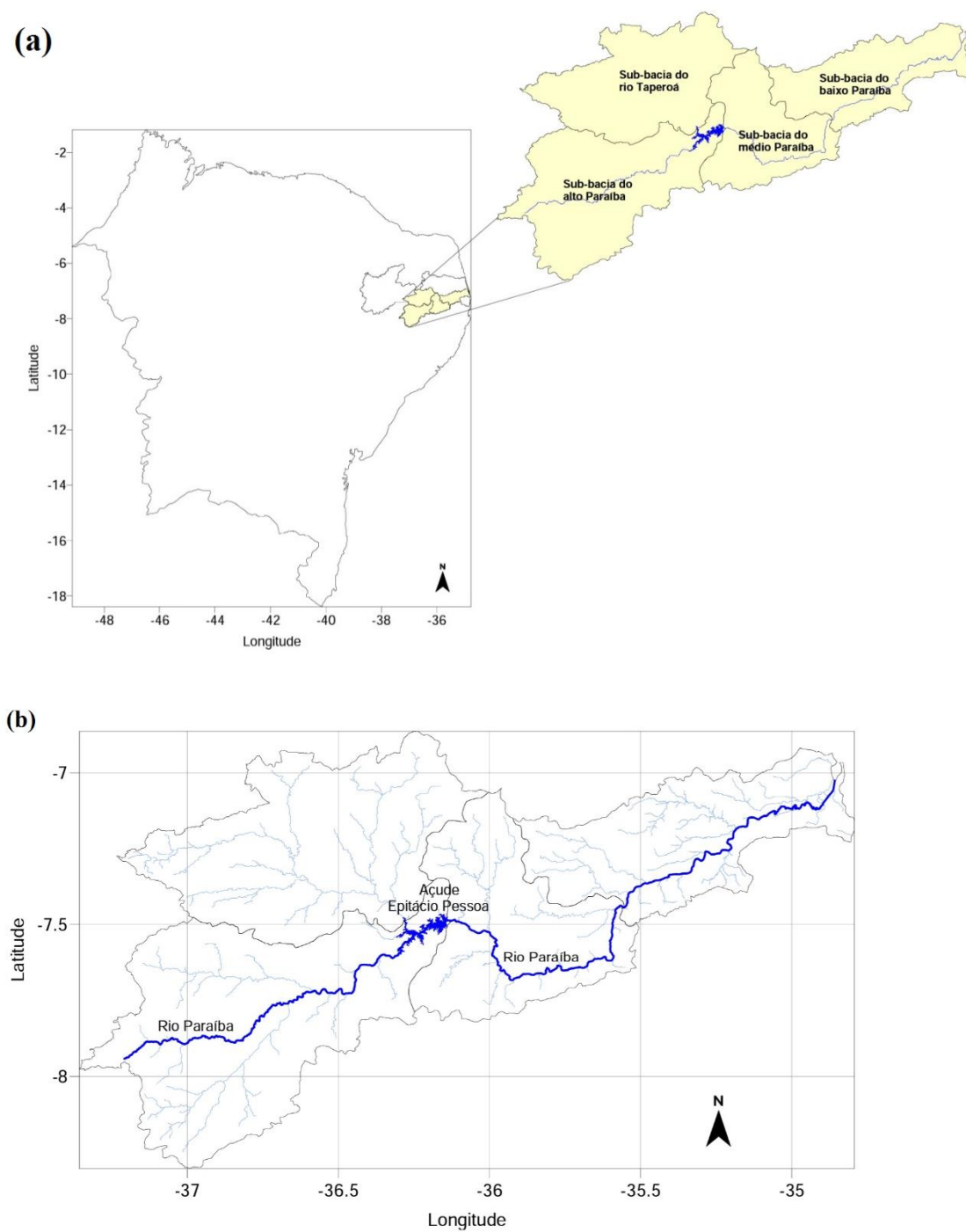
município de Cruz do Espírito Santo, afeta biomas de mata atlântica e caatinga, originários do município (IBGE, 2017).

4.4 Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba

Cruz do Espírito Santo fica situado nos domínios da bacia hidrográfica do Rio Paraíba, que possui uma área igual a 20.071,83 Km² e fica compreendida entre as latitudes 6°51'31" e 8°26'21" Sul, e as longitudes 34°48'35"; e 37°2'15". Esta é considerada uma das bacias hidrográficas mais importantes do semiárido nordestino. Integra as mesorregiões da Borborema, do Agreste e do Litoral e é composta pelas sub-bacias do Rio Taperoá e Regiões do Alto Curso do Rio Paraíba, Médio Curso do Rio Paraíba e Baixo Curso do rio Paraíba, sendo esta última, a região que compreende o município de Cruz do Espírito Santo (PARAÍBA, 2001).

Os principais cursos de água da bacia são: os rios Uma, Rio Paraíba, e riachos: Itanhém, Buchacha, das Palhas, Obim, do Salão, Una, Negro, Sal Amargo e Açude Arrombado. Na **figura 5 (a)** é possível observar a localização da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba, bem como a divisão de suas sub-bacias e **(b)** a Bacia do rio Paraíba e drenagem principal, correspondente ao Rio Paraíba e ao Açude Epitácio Pessoa.

Figura 6: (a) Localização da bacia do rio Paraíba, com curso do rio em azul, e divisão de suas sub-bacias. (b) Bacia do rio Paraíba com drenagem principal, rio Paraíba e açude Epitácio Pessoa.



Fonte: (ELOI et al., 2009).

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASS, K.; TURPEINEN, M.; PELKONEN, O. An evaluation of the cytochrome P450 inhibition potential of selected pesticides in human hepatic microsomes. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 44, n. 6, p. 553–563, 2009.

ABRAHÃO, R. **Impactos do lançamento de efluentes na qualidade da água do Riacho Mussuré**. [s.l.] Programa de Pós Graduação em desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal da Paraíba, 2006.

AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813–817, 2004.

ANA. **Conjuntura de Recursos Hídricos 2020: informe anual**. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Agência Nacional de Águas, , 2020.

ANVISA. **Listas de ingredientes ativos com uso autorizado e banidos no Brasil — Português (Brasil)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2017/listas-de-ingredientes-ativos-com-uso-autorizado-e-banidos-no-brasil>>. Acesso em: 17 nov. 2021.

ANVISA. **Consulta Pública nº 667, de 29 de julho de 2019 (Carbendazim) Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. [s.l.]. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019a.

ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>.

ANVISA. **Anvisa inicia a reavaliação do carbendazim**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/anvisa-inicia-a-reavaliacao-do-carbendazim>>. Acesso em: 16 nov. 2021a.

ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos>>. Acesso em: 19 nov. 2021b.

ANVISA. **Novo marco regulatório de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acesoainformacao/perguntasfrequentes/agrotoxicos/novo-marco-regulatorio>>. Acesso em: 9 nov. 2021.

APVMA. **Carbendazim review findings report**. [s.l.] Australian Pesticide and Veterinary Medicines Authority, 2012.

AQUINO, J. R. DE; LACERDA, M. A. D. DE; LIMA, J. R. F. DE. Agricultura Familiar No Estado Da Paraíba: Uma Análise A Partir De Tabulações Especiais Do Censo Agropecuário 2006. **Embrapa**, v. 3, n. April, p. 49–58, 2014.

ASHRAFI, A.; GUZSVANY, V. Trace Determination of Carbendazim Fungicide Using Adsorptive Stripping Voltammetry with a Carbon Paste Electrode Containing Tricresyl Phosphate. n. August, 2012.

BAO, Z. et al. Sub-chronic carbendazim exposure induces hepatic glycolipid metabolism disorder accompanied by gut microbiota dysbiosis in adult zebrafish (Daino rerio). **Science of the Total Environment**, v. 739, p. 140081, 2020.

BAPTISTA, G. C.; BAHIA-FILHO, O.; TREVIZAN, L. R. P. **Análise de resíduos de defensivos agrícolas em matrizes agronômicas por métodos cromatográficos**PiracicabaCurso de Extensão Universitária, FEALQ., , 2001.

BARBOSA, S. A. et al. Determinação eletroquímica do pesticida parationa metílica em águas de reservatório por voltametria de redissolução catódica Introdução. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 133–143, 2011.

BARINOVA, G. M.; GAEVA, D. V.; KRASNOV, E. V. Hazardous Chemicals and Air, Water, and Soil Pollution and Contamination. p. 255–266, 2020.

BEBER, S. J. et al. Princípios de custeio: uma nova abordagem. XXIV ENEGEP, Florianópolis, SC, Anais, Brasil. **XXIV Encontro Nac. de Eng. de Produção**, p. 2192–2199, 2004.

BORNIA, C. A. **Análise gerencial de custos: aplicação em empresas modernas**. 3ª ed. São Paulo, SP.: Grupo GEN, 2010.

BRASIL. **Lei Nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981**BrasilDiário Oficial da União, , 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 12 nov. 2021

BRASIL. **LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989**BrasilDiário Oficial da União, , 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm>. Acesso em: 9 nov. 2021

BRASIL. **DECRETO Nº 4.074, DE 4 DE JANEIRO DE 2002**Diário Oficial da UniãoBrasil, 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 9 nov. 2021

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 357, De 17 De Março De 2005**.Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)BrasilDiário Oficial da União, 17 de março de 2005, , 2005a.

BRASIL. **Diagnóstico do Município de Cruz do Espírito Santo**. Recife: [s.n.].

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Ministério da Saúde**, p. 926, 2017.

BRASIL. **EDITAL DE CHAMAMENTO Nº 1, DE 19 DE DEZEMBRO DE 2019**. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/edital-de-chamamento-n-1-de-19-de-dezembro-de-2019-234746210>>. Acesso em: 16 nov. 2021.

BRETT, A. M., BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: Princípios, métodos e aplicações. Coimbra, .** 1ª ed. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.

BRITO, M. C. L. D. DE A.; AGUIAR, J. C. DE. A cobrança pelo uso da água como instrumento de gestão de recursos hídricos. **Direito Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 61–90, 2019.

CAGEPA. **Controle de qualidade da água tratada**. Disponível em: <<http://www.cagepa.pb.gov.br/outras-informacoes/abastecimento-de-agua/tratamento/>>. Acesso em: 22 nov. 2021.

CETESB. Fundamentos do Controle de Poluição das Águas. In: FUGITA, S. R. (Ed.). **. PREVENÇÃO DA POLUIÇÃO AMBIENTAL E CONTROLE E SEMINÁRIOS POLUIÇÃO DO AR, GERENCIAM**. 1. ed. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2018. p. 228.

COLLINS, C. H. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7ª edição ed. [s.l.] Ed. Unicamp, 1990.

CORREIO, P. MPPB aciona Estado por dano ambiental e presença de agrotóxico na água de João Pessoa - Portal Correio. **Portal Correio**, 2021.

DA SILVA SANTOS, A. et al. Study of the interaction Cu(II) - Carbendazim in natural waters by electrochemical techniques. **Chemosphere**, v. 255, 2020.

DAMODARAN, A. **AValiação DE INVESTIMENTO: FERRAMENTAS E TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DO VALOR DE QUALQUER ATIVO**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1997.

DAUNDKAR, P. S.; RAMPAL, S. Evaluation of ameliorative potential of selenium on carbendazim induced oxidative stress in male goats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 38, n. 3, p. 711–719, 2014.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296–1301, 2014.

DINIZ JÚNIOR, O. G.; TORRES, I. A. **As contribuições do valor presente líquido, da taxa interna de retorno, do payback e do fluxo de caixa descontado para avaliação e análise de um projeto de investimento em cenário hipotético** - doi: 10.5102/un.gti.v3i1.2277. **Universitas: Gestão e TI**, v. 3, n. 1, 2013.

DUFFUS, J. H.; NORDBERG, M.; TEMPLETON, D. M. Glossary of terms used in toxicology, 2nd edition (IUPAC recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 7, p. 1153–1344, 2007.

EFSA. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance carbendazim. **EFSA Journal**, v. 8, n. 5, p. 1–76, 2010.

ELOI, L. et al. Impactos Ambientais Em Bacias Hidrográficas – Caso Da Bacia Do Rio. p. 109–115, 2009.

ENDLER, L. Avaliação De Empresas Pelo Método De Fluxo De Caixa Descontado E Os Desvios Causados Pela Utilização De Taxas De Desconto Inadequadas Company

Evaluation By Discounted Cash Flow Method and the Deviations Caused By Inadequate Use of Discount Rates. **ConTexto**, v. 4, n. 6, p. 1–13, 2004.

FAVARON, R. . **Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de zinco, cobre, chumbo, níquel, estanho e cromo em águas de efluentes de indústrias de galvanoplastia**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, Campinas., 2004.

FRANÇA, R. F. et al. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using a diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 27–28, p. 54–59, 2012.

FREZATTI, F. **Gestão da viabilidade econômico-financeira dos projetos de investimento**. 1ª ed. ed. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2011.

GARELICK, H.; MILLER, B.; PEIJNENBURG, W. 44th IUPAC Congress: Environmental chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 7, p. 1083–1084, 2014.

GLOBO. **Número de agrotóxicos registrados em 2020 é o mais alto da série histórica; maioria é genérico, diz governo**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/01/14/numero-de-agrotoxicos-registrados-em-2020-e-o-mais-alto-da-serie-historica-maioria-e-produto-generico.ghtml>>. Acesso em: 27 jul. 2021.

GOMES, J. M. **Elaboração e análise de viabilidade econômica de projetos: tópicos práticos de finanças para gestores não financeiros**. 1ª ed ed. São Paulo: Editora Atlas S.A., 2013.

GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M. **Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: Cenário 1992/2011**. Jaguariúna, SP: [s.n.].

GOMEZ, E. et al. Bioconcentration of two pharmaceuticals (benzodiazepines) and two personal care products (UV filters) in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*) under controlled laboratory conditions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 7, p. 2561–2569, 2012.

GÖTTE, J. Y. et al. Sublethal effects of carbendazim in *Jenyntia multidentata* detected by a battery of molecular, biochemical and genetic biomarkers. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, n. August, 2020.

GUO, Y. et al. Talanta Cyclodextrin – graphene hybrid nanosheets as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of carbendazim. **Talanta**, v. 84, n. 1, p. 60–64, 2011.

HALLING-SORENSEN, B. et al. Pergamon Chemosphere,. **Pergamon Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.

HANRAHAN, G. et al. Electrochemical sensors for environmental monitoring : design, development and applications. **Journal Of Environmental Monitoring**, v. 6, n. 8, p. 657–664, 2004.

HU, H.; KIM, N. K. Critical Condition: Drinking-water pollution and human health. In: **CHIVIAN, E. et al. (Ed.). Critical condition: human health and the environment**. 2. ed. [s.l.] EUA: MIT Press, 1994. p. 31–45.

IBAMA. **Relatório de comercialização de agrotóxicos** Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, , 2019.

IBGE. **Censo Agropecuário**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pb/cruz-do-espirito-santo/pesquisa/24/76693>>. Acesso em: 26 nov. 2021.

IBGE. **Censo Demográfico**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pb/cruz-do-espirito-santo/panorama>>. Acesso em: 26 nov. 2021.

INCA. **Ambiente, trabalho e câncer: Aspectos epidemiológicos, toxicológicos e regulatórios**. [s.l.] Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva, 2021.

KATSOYIANNIS, I. A. et al. Innovative aspects of environmental chemistry and technology regarding air, water, and soil pollution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 42, p. 58958–58968, 2021.

KHARE, N. G.; DAR, R. A.; SRIVASTAVA, A. K. Determination of Carbendazim by Adsorptive Stripping Differential Pulse Voltammetry Employing Glassy Carbon Paste Electrode Modified with Graphene and Amberlite XAD 2 Resin. p. 1915–1924, 2015.

LI, H. et al. Low doses of carbendazim and chlorothalonil synergized to impair mouse spermatogenesis through epigenetic pathways. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 188, n. October 2019, p. 109908, 2020.

LI, Y. et al. A novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer-modified C-ZIF67@Ni for highly sensitive and selective determination of carbendazim. **Talanta**, v. 237, n. September 2021, p. 122909, 2022.

LIANG, S. et al. O USO DAS TÉCNICAS DE VALOR PRESENTE LÍQUIDO, TAXA DE INTERNA DE RETORNO E PAYBACK DESCONTADO: UM ESTUDO DE VIABILIDADE DE INVESTIMENTOS NO GRUPO BREDAL LTDA. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1–15, 2015.

LIMA, E. C. DE. **Dissidência e Fragmentação da Luta pela Terra na “Zona da Cana” Nordeste: o Estado da Questão em Alagoas, Paraíba e Pernambuco**. Recife, PE: [s.n.].

LIU, J. et al. Low dose carbendazim disrupts mouse spermatogenesis might Be through estrogen receptor related histone and DNA methylation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 176, n. January, p. 242–249, 2019.

LU, Y. et al. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, v. 178, n. May 2017, p. 324–338, 2018.

LU, Y. et al. Detection of chlorpyrifos and carbendazim residues in the cabbage using visible/near-infrared spectroscopy combined with chemometrics. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 257, 2021.

MACEDO, M. A. S.; LUNGA, Aloizio. **Mapeamento Bibliométrico e Crítico da Análise de Viabilidade Econômico-**

Financeiro de Projetos em Agronegócios: uma avaliação da publicação no congresso da SOBER no período 2006-2009. Custos e @gronegócio Online , v.6, p. 67, 2010. Disponível em: <<http://sober.org.br/palestra/6/455.pdf>> Acesso em: 16 mar. 2016.

MALEKI, N.; SAFAVI, A.; SHAHBAAZI, H. R. Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 530, n. 1, p. 69–74, 2005.

MANAHAN, E. S. **Environmental Chemistry**. 10th. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2017.

MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental Contamination by Heavy Metals. In: **Heavy Metals**. [s.l.] InTech, 2018. p. 115–133.

MAXIMIANO, E. M. et al. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 66–76, 2018.

MAXIMIANO, E. M.; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. DE. Detecção Eletroquímica de Carbendazim em Sucos de Frutas Cítricas Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 232–239, 2016.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MORAES, R. F. DE. **Agrotóxicos no brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Brasília: [s.n.].

MORAIS, E. B. DE; TAUKE-TORNISIELO, S. M.; VENTORINI, S. E. Impacto De Atividades Agropecuárias Na Qualidade Das Águas Do Rio Cabeça, Na Bacia Do Rio Corumbataí, Sp. **Holos Environment**, v. 12, n. 1, p. 45, 2012.

MORASCH, B. et al. OCCURRENCE AND FATE OF MICROPOLLUTANTS IN THE VIDY BAY OF LAKE GENEVA , SWITZERLAND . PART II : MICROPOLLUTANT REMOVAL BETWEEN WASTEWATER AND RAW DRINKING WATER. v. 29, n. 8, p. 1658–1668, 2010.

NETO, M. DE L.; SARCINELLI, P. DE N. Pesticides in drinking water : a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process Agrotóxicos em água para consumo humano : uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação. **Sanitary Engineering Journal**, v. 14, n. 1, p. 69–78, 2009.

NOYROD, P. et al. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 54–59, 2014.

OLIVEIRA, R. T. S.; MACHADO, S. A. S. QUANTIFICAÇÃO DO PESTICIDA DICLORVOS POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA EM ÁGUAS PURAS E NATURAIS. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 911–915, 2004.

OUYANG, X. et al. Simultaneous determination of purine and pyrimidine bases in DNA using poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene composite film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 735, p. 51–56, 2014.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PARAÍBA. **Plano Diretor De Recursos Hídricos Da Bacia Hidrográfica Do Rio Paraíba: Relatório Final (Volume II)**. João Pessoa: [s.n.].

PEDROUZO, M. et al. Presence of pharmaceuticals and hormones in waters from sewage treatment plants. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 217, n. 1–4, p. 267–281, 2011.

PINHEIRO, A.; ROSA, F. D. C. Classificação Dos Pesticidas Usados Na Bacia Hidrográfica Do Itajaí (Sc) Quanto Ao Risco De Degradação Dos Recursos Hídricos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 18, p. 45–58, 2008.

PMRA. **Pest Management Regulatory Agency Re-evaluation and Special Review Work Plan 2020-2025**. [s.l: s.n.].

PNUD. **Objetivos do Desenvolvimento Sustentável**. [s.l: s.n.].

POSSIDÔNIO, O. et al. Breve Revisão de Métodos de Determinação de Resíduos do Herbicida Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 223–229, 2003.

QUEIROZ, C.; MLADENOVIC, G. A Review of Tools for Project Financial Assessments. **Transportation Research Procedia**, v. 45, n. 2019, p. 54–61, 2020.

RAJESWARY, S. et al. Modulation of antioxidant defense system by the environmental fungicide carbendazim in Leydig cells of rats. v. 24, p. 371–380, 2007.

RAZZINO, C. A. et al. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015.

REBELATTO, D. A. N. **PROJETO DE INVESTIMENTO**. 1. ed. Barueri - SP: Editora Manole, 2004. v. 01. 329p.

REY-GROBELLET, X. et al. Structural Requirements for the Induction of Cytochromes P450 by Benzimidazole Anthelmintic Derivatives in Cultured Rabbit Hepatocytes. v. 794, p. 789–794, 1996.

RIBEIRO, M. L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688–694, 2007.

RIBEIRO, W. F. et al. Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Methods**, p. 1202–1206, 2011.

RODRIGUES, K. F. DE C.; ROZENFELD, H. Seleção e aplicação de métodos de avaliação de investimentos na gestão de portfólio de projetos de desenvolvimento de

produtos e serviços. **Congresso Brasileiro de Gestão e Desenvolvimento de Produtos**, v. 9, p. 1–11, 2013.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides , including triazines and degradation products , in ground and surface waters. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 217–236, 2000.

SANCHES, S. M. et al. Pesticidas E Seus Respectivos Riscos Associados À Contaminação Da Água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53–58, 2003.

SANT’ANNA, M. V. S. et al. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, n. January, p. 1–8, 2020a.

SANT’ANNA, M. V. S. et al. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, n. July, p. 1–8, 2020b.

SCHEEL, G. L.; TEIXEIRA TARLEY, C. R. Simultaneous microextraction of carbendazim, fipronil and picoxystrobin in naturally and artificial occurring water bodies by water-induced supramolecular solvent and determination by HPLC-DAD. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111897, 2020.

SCHMOLL, O. et al. **Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources**. [s.l.: s.n.].

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications**. 2nd. ed. Greifswald: Springer, 2009.

SHEN, Z. et al. Facile detection of carbendazim in food using TLC-SERS on diatomite thin layer chromatography. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 247, p. 119037, 2021.

SILVA, R. M. DA et al. Lagoas de Estabilização: Um Estudo de Revisão. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL E SUSTENTABILIDADE**, v. 3, p. 716–728, 2015.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade do carbendazim e seus metabólitos. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1329–1334, 2014.

SINDIVEG. **O Que Você Precisa Saber Sobre Defensivos Agrícolas**, 2020.

SINDVEG. **Proteção de Cultivos**. Disponível em: <<https://sindiveg.org.br/protecao-de-cultivos/>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

SINGER, H. et al. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 10, p. 3054–3064, 2010.

SISAGUA. **Programa Vigiaqua**. Disponível em: <<https://sisagua-treinamento.saude.gov.br/sisagua/paginaExterna.jsf>>. Acesso em: 22 nov. 2021.

SKOOG, D.A; WEST D.M. & HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8th. ed. USA: Saunders College, 2006.

SNIS. **Diagnóstico de Serviços de água e Esgoto - 2018**.

SONG, W. et al. Urinary concentrations of 2,4-D in repeated samples from 0–7 year old healthy children in central and south China. **Chemosphere**, v. 267, p. 129225, 2021.

SOOD, S.; CHOUDHARY, S.; WANG, H. C. R. Induction of human breast cell carcinogenesis by triclocarban and intervention by curcumin. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 438, n. 4, p. 600–606, 2013.

SPADOTTO, C. A. Comportamento e destino ambiental de produtos fitossanitários. **Avanços na tecnologia de aplicação de produtos fitossanitários**, 2015.

STACKELBERG, P. E. et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, v. 377, n. 2–3, p. 255–272, 2007.

SUBHANI, Q. et al. Simultaneous determination of imidacloprid and carbendazim in water samples by ion chromatography with fluorescence detector and post-column photochemical reactor. **Talanta**, v. 116, p. 127–132, 2013.

SUDEMA. **Monitoramento das águas interiores paraibanas é feito pelo laboratório da Sudema — Secretaria de Comunicação**. Disponível em: <<http://sudema.pb.gov.br/noticias/monitoramento-das-aguas-interiores-paraibanas-e-feito-pelo-laboratorio-da-sudema>>. Acesso em: 19 nov. 2021.

SUNDARI, P. L. A.; PALANIAPPAN, S. P.; MANISANKAR, P. Enhanced sensing of carbendazim, a fungicide on functionalized multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode and its determination in real samples. **Analytical Letters**, v. 43, n. 9, p. 1457–1470, 2010.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: Enfrentando a Escassez**. 1ª ed. São Carlos: Rima, 2003.

USEPA. **SAB Advisory on Aquatic Life Water Quality Criteria for Contaminants of Emerging Concern**. Washington, D.C.: [s.n.]. Disponível em: <[http://yosemite.epa.gov/sab/SABPRODUCT.NSF/b5d8a1ce9b07293485257375007012b7/E37FB6980DCDD9B585257532005F6F2C/\\$File/EPA-SAB-09-007-unsigned.pdf](http://yosemite.epa.gov/sab/SABPRODUCT.NSF/b5d8a1ce9b07293485257375007012b7/E37FB6980DCDD9B585257532005F6F2C/$File/EPA-SAB-09-007-unsigned.pdf)>.

USEPA. **Thiophanate-Methyl and Carbendazim (MBC). Human Health Assessment Scoping Document in Support of Registration Reviews. Memorandum**. Washington, D. C.: [s.n.].

USEPA. **Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 4 nov. 2021a.

USEPA. **Chemically-related Groups of Active Ingredients | US EPA**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/chemically-related-groups-active-ingredients>>. Acesso em: 9 nov. 2021b.

VALDERRAMA, L.; VALDERRAMA, P.; CARASEK, E. A semi-quantitative model through PLS-DA in the evaluation of carbendazim in grape juices. **Food Chemistry**, v. 368, n. January 2021, p. 130742, 2022.

VIEIRA, E. M. et al. Estudo da Adsorção/Dessorção do Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4D) em Solo na Ausência e Presença de Matéria Orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305–308, 1999.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Lagoas de estabilização. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2002. v. 3.

VON SPERLING, M.; BASTOS, R. K. X.; KATO, M.T. Removal of *E. coli* and helminth eggs in UASB: polishing pond systems. **Water Sci. Technol.**, v. 51, p. 91-97, 2004.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de Esgotos**. 3ª ed. [s.l.] Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 2007. v. 1 .

WAN, Y. et al. Neonicotinoids, fipronil, chlorpyrifos, carbendazim, chlorotriazines, chlorophenoxy herbicides, bentazon, and selected pesticide transformation products in surface water and drinking water from northern Vietnam. **Science of the Total Environment**, v. 750, p. 141507, 2021.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry** **Stem Cell Biology and Gene Therapy** New Jersey Wiley-VCH, , 2002.

WANG, K. et al. Carbendazim exposure during the larval stage suppresses major royal jelly protein expression in nurse bees (*Apis mellifera*). **Chemosphere**, v. 266, p. 129011, 2021.

WANG, S. et al. Colorimetric determination of carbendazim based on the specific recognition of aptamer and the poly-diallyldimethylammonium chloride aggregation of gold nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117809, 2020.

WEI, P.; GAN, T.; WU, K. N-methyl-2-pyrrolidone exfoliated graphene as highly sensitive analytical platform for carbendazim. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 274, n. July, p. 551–559, 2018.

WONG, A. et al. Simultaneous determination of direct yellow 50, tryptophan, carbendazim, and caffeine in environmental and biological fluid samples using graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles. **Talanta**, v. 222, n. August 2020, 2021.

WU, K. H. et al. Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked chitosan/carbon nanotubes thin film electrodes. **Materials Express**, v. 7, n. 1, p. 15–24, 2017.

YAO, Y. et al. Electrochemical recognition and trace-level detection of bactericide carbendazim using carboxylic group functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) mimic electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 831, p. 38–49, 2014.

CAPÍTULO I

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUAS DE RIO E ÁGUA POTÁVEL

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação com a quantidade e qualidade dos recursos hídricos é temática recorrente na agenda de todos os países, pois está intrinsecamente relacionada com os aspectos socioeconômicos e ambientais mundiais. A escassez de água, em nível mundial, está diagnosticada e possui ampla divulgação por órgãos internacionais como a Organização das Nações Unidas e o Instituto Internacional de Gestão das Águas. A escassez física, por exemplo, ocorre no semiárido da Região Nordeste do Brasil, onde a quantidade de águas subterrâneas é insuficiente ou inadequada para os usos principais e os rios são intermitentes. A escassez econômica caracteriza-se por falta de investimentos e ações efetivas para a gestão de recursos hídricos e afeta, principalmente, os países mais pobres.

Agravando ainda mais o problema, entra em cena a qualidade das águas. O Brasil possui a maior disponibilidade hídrica de água doce, com cerca de 13,7 % do total mundial. Dentre os principais usos múltiplos, é a irrigação a responsável por 69 % do consumo (MMA, 2018). Nesse contexto, torna-se relevante dimensionar todo e qualquer impacto da atividade agrícola sobre a qualidade das águas, como a contaminação por pesticidas.

A toxicidade de pesticidas é uma preocupação crescente e mundial. Muito disso se deve aos estudos científicos que têm revelado o caráter tóxico dessas substâncias e ajudado a dimensionar os seus efeitos adversos e os danos que causam à saúde da população a curto, médio e longo prazos. Essa tendência também pode ser observada no Brasil, que tem reavaliado os efeitos tóxicos de algumas substâncias pesticidas mais usadas no país (ANVISA, 2020a; INCA, 2021; LOPES; DO NASCIMENTO, 2021; WHO, 2020a, 2020b).

Há muitas décadas o uso de pesticidas empregados na agricultura com funções de acaricidas, herbicidas, inseticidas e fungicidas, a exemplo dos sistêmicos benzimidazólicos benomil, tiofanato-metílico e carbendazim (os mais utilizados no Brasil), constitui uma estratégia economicamente viável para combater e prevenir plantas daninhas, doenças e pragas em culturas agrícolas (MAGGI et al., 2021). No entanto, o

uso intensivo dessas substâncias tem causado danos à saúde humana (carcinogênese, mutagênese, teratogênese, neurotoxicidade, interferências endócrinas, alterações imunológicas e na reprodução) (SPADOTTO, 2006) e ao meio ambiente através da contaminação de solos, águas superficiais e subterrâneas, atmosfera e alimentos (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014; LU et al., 2021; SCHEEL; TEIXEIRA TARLEY, 2020; WEI; GAN; WU, 2018; WHO, 2020b; WU et al., 2017). Além disso, muitos ativos de pesticidas, como os organoclorados (OCs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), por exemplo, são poluentes orgânicos persistentes, possuindo caráter tóxico, mutagênico, teratogênico e carcinogênico (QU et al., 2019).

No Brasil, os fungicidas sistêmicos benzimidazólicos são aplicados em culturas de algodão (sementes), citros (folhas), feijão (sementes e folhas), soja (sementes e folhas), trigo (folhas) e numa grande variedade de frutas e vegetais, cujos limites máximos residuais e intervalos de segurança em alimentos são estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2019b).

Algumas substâncias, mesmo havendo sido banidas de países há mais de 30 anos, ainda são encontradas a partir de estudos de histórico de pós-banimento, em localidades onde era recorrente seu uso (GARDES et al., 2021; QIAN et al., 2020). Isso demonstra que os problemas ambientais causados pelo uso de pesticidas não findam juntamente com a sua suspensão e banimento.

A exemplo de pesticidas biopersistentes, o carbendazim (CAR) é um poluente de degradação lenta (BEADS, 2006; SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014; USEPA, 2014; WONG et al., 2021) e o produto majoritário da degradação de benomil e tiofanato-metílico (CIARROCCHI et al., 2021; USEPA, 2014). Tais características tornam imprescindível o desenvolvimento de métodos e técnicas analíticas exatas e precisas que visem à melhoria na rapidez e sensibilidade para análise *in situ* de teores residuais dessas substâncias em níveis traços, em matrizes aquáticas.

No contexto brasileiro, o CAR foi incluído como contaminante prioritário para definição do padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano (BRASIL, 2011), uma vez que a contaminação de mananciais destinados ao abastecimento público, sejam de águas superficiais ou subterrâneas, pode afetar a qualidade da água distribuída à população.

O CAR (massa molar $192,2 \text{ g mol}^{-1}$, **Figura 7**), é classificado como fungicida sistêmico, que em função de sua capacidade de penetração e translocação dentro da planta

é capaz de agir curativamente, por seus efeitos de proteção e imunização (ANVISA, 2019a).

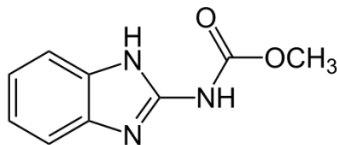


Figura 7: Estrutura química do carbendazim.

O método padrão para análise de CAR é a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (NOLLET, 2004). Contudo, as técnicas cromatográficas tornam-se mais dispendiosas (alto consumo de reagentes e equipamentos sofisticados) dependem de um longo tempo nas etapas iniciais para preparação das amostras, utilizam grande quantidade de reagentes e a instrumentação é geralmente dispendiosa, o que eleva o custo das análises. Assim, há necessidade de se desenvolver técnicas mais rápidas, de baixo custo e tão sensíveis e seletivas quanto as técnicas cromatográficas, contudo mais rápidas e de baixo custo instrumental e de reagentes sem a necessidade de adoção de etapas de separações prévias, a exemplo das técnicas eletroanalíticas, em destaque a voltametria (COSTA et al., 2017; GORLA et al., 2016).

A voltametria abrange um grupo de métodos eletroanalíticos em que as informações sobre a substância de interesse químico baseiam-se na medição da corrente elétrica decorrente de uma reação de oxidação e/ou redução na superfície de um eletrodo de trabalho (em geral, sólidos, líquidos ou quimicamente modificados) durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica em função de um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho, junto a um eletrodo auxiliar, que fecha o circuito elétrico (BARD, FAULKNER, 2001; BRETT e BRETT, 1996). O marco inicial das análises de resíduos de pesticidas por técnicas eletroanalíticas, em destaque a voltametria, em águas, data da década de 70, por Hance (1970) *apud* Galli et al., (2006).

Uma grande vantagem dessas técnicas consiste na possibilidade da medição ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas. Tais vantagens, aliadas ao curto tempo na realização das análises, ao baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados e à

baixa sensibilidade em relação à presença de interferentes, fizeram com que fossem cada vez mais utilizadas na determinação de elementos eletroativos a nível de elementos traço.

Um breve histórico de métodos voltamétricos (diretos ou com pré-concentração usando as modalidades cíclica ou pulsadas – pulso diferencial e onda quadrada) para determinação de CAR em baixos níveis de concentração (mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) empregando diferentes eletrodos sólidos de carbono vítreo (ECV) e de pasta de carbono (EPC), quimicamente modificados ou não, podem ser encontrados na literatura para estudos de matrizes ambientais e de alimentos, a saber: Piao e Wang (1998), Manisankar *et al* (2002), Manisankar, Vedhi e Selvanathan (2004), Manisankar, Selvanathan e Vedhi (2005b e 2006), Manisankar *et al*, (2008), Li e Chi (2009), Sundari, Palaniappan e Manisankar (2010), Guo *et al*. (2011), Ribeiro *et al*. (2011), Ashrafi *et. al* (2012) (ASHRAFI; GUZSVANY, 2012), Luo, Wu, Gou (2013), Noyrod *et. al* (2014) (NOYROD *et al.*, 2014a), Yao *et al*. (2014), Kataoka (2015) (KATAOKA, 2015), Lacerda (2015) (LACERDA, 2015), Khare *et. al* (2015) (KHARE; DAR; SRIVASTAVA, 2015), Razzino *et. al*. (2015) (RAZZINO *et al.*, 2015), Wei *et. al* (2018) (WEI; GAN; WU, 2018), Maximiano *et. al* (2016, 2018) (MAXIMIANO *et al.*, 2018; MAXIMIANO; CARDOSO; ARRUDA, 2016), Sant’Anna *et. al* (2020a) (SANT’ANNA *et al.*, 2020a) Wong *et. al* (2021) (WONG *et al.*, 2021).

A sensibilidade e a reprodutibilidade das medições voltamétricas podem ser comprometidas ao empregar ECV não modificados. Tal complicação pode ser decorrente da dificuldade da renovação superficial desses eletrodos, principalmente devido à adsorção e/ou à baixa solubilidade de produtos de reações de oxidação de compostos na superfície do ECV, que mascaram a resposta analítica do analito de interesse voltamétrico (ABD-ELSALAM; RAMADAN; HASSANIEN, 2019; ARDUINI *et al.*, 2020). Sendo assim, o desenvolvimento de membranas descartáveis e eletrodos compósitos de pasta de carbono (EPC) apresentaram-se como opções (DU; XIE; WANG, 2021; HUSSAIN; KEÇILI, 2020), visto que estas superfícies são de fácil renovação, apresentam amplo intervalo de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo, além da facilidade de preparação com baixo custo de fabricação (ŠVANCARA *et al.*, 2009; TAYLOR *et al.*, 2010).

Inúmeras metodologias voltamétricas foram desenvolvidas empregando EPC para a determinação de pesticidas, a exemplo de diquat, metilparation e paraquat, cujas citações podem ser encontradas em importantes trabalhos de revisão publicados por Švancara *et al.*, (2009), Zima *et al.*, (2009) e Chauhan *et al*. (2020) (CHAUHAN, 2020).

O uso destes eletrodos também tem sido encontrado para a determinação de CAR, datando desde a década de 90, em amostras de vinho, maçã e solo (HERNANDEZ *et al.*, 1996), água de rio (ASHRAFI *et al.*, 2012), cana-de-açúcar (YA *et al.*, 2015), água e suco de laranja (ARRUDA, LIMA e CARDOSO, 2016), efluentes (SANT'ANNA *et al.*, 2020a) e amostras de alimentos (MAXIMIANO *et al.*, 2018).

Sob outro aspecto, é importante comentar que a inclusão de CAR na legislação brasileira, que define os padrões de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano, demandou e ainda demanda adaptações dos prestadores de serviços de águas, públicos ou privados, em âmbito nacional (BRASIL, 2011). Conforme a Associação Brasileira das Empresas Estaduais de Saneamento, esforços são necessários para que a legislação seja cumprida, integralmente, no menor tempo possível, tornando relevante o desenvolvimento de metodologias alternativas simplificadas, com rápida velocidade analítica e de baixo custo operacional.

Por esses motivos, neste capítulo, a eletroxidação do CAR foi estudada usando um EPC em uma ampla faixa de pH e diferentes técnicas voltamétricas, visando o desenvolvimento de uma metodologia usando a modalidade pulso diferencial para determinação deste fungicida em níveis traço de concentração em amostras de água (consumo humano e de rio).

As variáveis operacionais da voltametria de pulso diferencial (VPD) foram otimizadas empregando planejamentos fatoriais completos do tipo 2^k , onde 2 é o nível de resposta e k é o número de fatores a serem estudados (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Esses planejamentos - já empregados com sucesso na otimização das condições experimentais para análise voltamétrica do herbicida glifosato (TEÓFILO *et al.*, 2004), do composto fenólico hidroquinona (MENDES; CERVINI; CAVALHEIRO, 2006), de outros compostos orgânicos e biomoléculas (BALUCHOVÁ *et al.*, 2019) e na análise de fluoretos (SOUZA *et al.*, 2021) - permitem otimizar o sistema com um número reduzido de experimentos quando comparados com os métodos univariados, além de possibilitarem a verificação dos efeitos entre as variáveis de controle nos diferentes níveis de interação (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes e soluções

CAR (97,0%) e todos os demais reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada (Milli-Q Plus 18 M Ω cm⁻¹). Soluções estoque de CAR (1 x 10⁻² mol L⁻¹) foram preparadas em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ e diluições posteriores foram realizadas conforme o interesse de análise. Ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ (pH 1,0) e solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L⁻¹ foram usadas como eletrólito de suporte. O tampão BR foi preparado para 1 L de solução mediante a mistura de 2,3 mL de ácido acético glacial, 2,7 mL de ácido fosfórico e 5g de ácido bórico diluídas, segundo os procedimentos adotados por Ensafi, Khayamian e Khaloo (2004). Ajustes de pH com adições de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, faixa de valores de 1,0 a 13,0, foram feitos através do uso de um medidor de pH (pHmetro 713 da Metrohm).

2.2 Equipamentos

Um potenciostato/galvanostato Eco Chemie acoplado a um microcomputador (modelo μ Autolab[®] Tipo II), funcionando no modo potenciostático, foi empregado para a realização das medições voltamétricas. Os ensaios voltamétrico foram conduzidos em uma célula eletroquímica de 3,0 mL equipada com três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ – KCl), um fio de platina como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho, empregou-se um EPC (ϕ = 2 mm), confeccionado artesanalmente.

2.3 Preparo do eletrodo de trabalho e procedimento de medida

O EPC foi preparado misturando-se em almofariz por cerca de 20 min (até obter uma mistura homogênea) proporções de pó de grafite (75%) e óleo mineral (25%). Uma pequena quantidade de pasta foi introduzida em uma seringa de 1,0 mL e o contato elétrico externo foi feito com uma haste de cobre. O EPC foi polido mecanicamente sob um papel vegetal e lavado cuidadosamente com água deionizada para remover excesso de pasta nas paredes externas da seringa. Eletroquimicamente, o EPC foi condicionado em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ através do registro de 10 ciclovoltamogramas sucessivos

(janela de potencial de -1,2 até 1,5 V), com velocidade de 1,0 V s⁻¹. Repetiu-se o tratamento sempre que a reprodutibilidade do eletrodo era comprometida pela adsorção de CAR ou possíveis produtos de oxidação/redução (eletroativos ou não) na sua superfície.

Para CAR, experimentos de voltametria cíclica (VC) foram realizados para avaliar a eletroatividade usando uma velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹. Para voltametria de pulso diferencial (VPD), utilizou-se uma amplitude de pulso (a) de 25 mV, um tempo de modulação (t_m) de 70 ms, um incremento de potencial (ΔE_s) de 2 mV e v de 5 mV s⁻¹. Uma frequência de 25 s⁻¹, ΔE_s de 5 mV e “ a ” de 50 mV foram empregadas para a voltametria de onda quadrada (VOQ).

As condições de análise por VPD foram otimizadas com planejamentos experimentais para realizar medidas quantitativas de CAR. As variáveis envolvidas foram t_m , a e v . Um planejamento fatorial completo 2³ foi empregado para investigar os efeitos das variáveis sob a máxima resposta voltamétrica (intensidade de corrente de pico) do CAR sobre a superfície do EPC. Os níveis desses fatores foram obtidos através de estudos prévios e estão apresentados na **Tabela 7**.

Todos os experimentos voltamétricos foram efetuados de forma aleatória para evitar erros sistemáticos e realizados em temperatura ambiente (298 K). Todos os voltamogramas apresentados são originais, ou seja, não foram submetidos a etapas de pré-processamento. Os níveis desses fatores foram obtidos através de estudos prévios e também são apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2³.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Amplitude de pulso – a , mV	25	50
Tempo de modulação – t_m , ms	5	15
Velocidade de varredura – v , mV s ⁻¹	5	10
Resposta: corrente de pico – I_p, μA		

2.4 Coletas e preparo de amostras

Foram coletadas amostras de água do Rio Paraíba em três pontos distintos (40 cm de profundidade, com distância aproximada de 2,0m da margem), no município de Cruz do Espírito Santo – PB, região onde se localizam plantações de abacaxi de significativa importância econômica para o estado. A profundidade e a distância da margem, para

coleta das amostras, foram escolhidas com base na baixa solubilidade em água do CAR, aproximadamente $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e a sua alta interação com o solo (característica conferida pela presença do anel imidazol na sua molécula) (SILVA; BARROS; PAVÃO, 2014; KATAOKA, 2015; LACERDA, 2015;). As amostras foram submetidas à filtração prévia em papel de filtro de gramatura 80 para remoção de partículas suspensas, nos casos em que havia presença de materiais particulados como galhos, folhas e insetos, antes do acondicionamento e congelamento.

As amostras de água potável foram coletadas no cavalete de entrada de três residências localizadas nos bairros de Mangabeira, Tambauzinho e Jardim Planalto, geograficamente distribuídas na cidade de João Pessoa – PB, contemplando água distribuída provenientes das duas estações de tratamento de água da cidade (ETA Gramame e ETA Marés), abastecidas por águas dos mananciais do Rio Gramame e Açude Marés.

As amostras após coletadas foram acondicionadas em freezer e congeladas para posterior análises, realizadas cerca de 6 meses depois. Todas as amostras foram analisadas em triplicatas.

2.5 Ensaios de Repetibilidade e Reprodutibilidade

Para os ensaios de Repetibilidade, foram realizadas 10 medidas com o mesmo eletrodo, pelo mesmo operador e no mesmo laboratório. Já para os ensaios referentes à Reprodutibilidade, os ensaios foram conduzidos por 3 operadores diferentes em laboratórios distintos. Cada operador realizou a medição em triplicata e usando o mesmo eletrodo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Área Eletroativa do EPC

A área foi mensurada uma vez que o EPC utilizado no estudo é de confecção artesanal, não padronizado por fabricantes, fazendo-se necessário conhecer tal medida para avaliar satisfatoriamente o desempenho do eletrodo nas medidas voltamétricas.

Voltamogramas cíclicos do EPC para a oxidação do ferricianeto de potássio (par redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$) foram registrados usando uma solução $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de

$K_3[Fe(CN)_6]$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) como eletrólito de suporte, **Figura 8**. Uma área eletroativa de $0,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ foi obtida usando a equação de Randles-Sevcik, que para processos reversíveis ou quase-reversíveis a corrente de pico é descrita, considerando a varredura direta do primeiro ciclo, representada pela **Equação 11**.

$$\text{Equação 11: } I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2}$$

Em que: I_{pa} é a corrente de pico anódica (A); n é o número de elétrons ($n=1$); A é a área eletroativa do eletrodo (cm^2); D é o coeficiente de difusão ($D_{K_3[Fe(CN)_6]} = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (HEGDE, HOSAMANI e NANDIBEWOOR, 2009); c é a concentração do analito ($c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}), estudada na faixa de 25 a 500 mV s^{-1} . A inclinação da relação linear I_{pa} vs. $v^{1/2}$ foi $6,8 \times 10^{-6} \text{ A (V s}^{-1})^{-1/2}$, revelando um processo governado por difusão. O eletrodo confeccionado foi empregado para determinação de CAR.

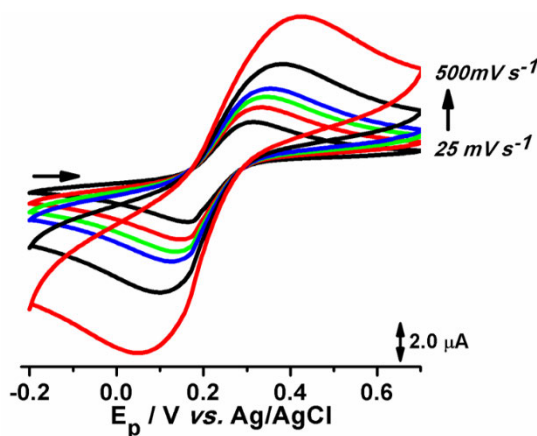


Figura 8: Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura do EPC para ferricianeto de potássio $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 Comportamento eletroquímico do CAR sobre EPC

O comportamento eletroquímico do CAR tem sido bem discutido na literatura. Manisankar, Vedhi e Selvanathan (2004) comprovaram a ocorrência de apenas um processo de oxidação na região de potenciais positivos usando VC ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) e ECV em diferentes meios eletrolíticos, cujo potencial de pico é fortemente influenciado pela variação de pH do meio (de 1,0 até 13,0). Nenhum processo de redução foi identificado. Estes resultados foram corroborados por Ribeiro *et al.*, (2011). Diferentemente, no atual estudo, a oxidação do CAR foi investigada sobre um EPC e um comportamento eletroquímico bastante complexo foi observado para uma solução de

CAR 2,0 mmol L⁻¹ em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ usando VC, em uma faixa de potenciais de -0,1 a 1,5 V vs. E_{Ag/AgCl}, **Figura 9A**.

Na varredura direta de potencial, quatro processos de oxidação (quatro picos anódicos) foram observados em P_{1a} ≈ + 0,80 V, P_{2a} ≈ + 0,97 V, P_{3a} ≈ + 1,19 V e P_{4a} ≈ + 1,45 V. Invertendo-se a varredura de potencial, dois processos de redução (dois picos catódicos) são registrados em P_{1c} ≈ + 0,75 V e P_{2c} ≈ + 0,34 V. Processo de eletrodo semelhante foi diagnosticado por Hernandez *et al.*, (1996) usando tampão BR como eletrólito de suporte e eletrodo de grafite modificado com silicone OV-17.

A sensibilidade analítica e perfil voltamétrico, **Figura 9A**, foram decisivos para a escolha do processo P_{3a} para investigações subsequentes. Portanto, a fim de avaliar a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície do EPC, experimentos de VC foram realizados em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV s⁻¹), **Figura 9B**. A literatura reporta que a dependência linear da corrente de pico com a variação da velocidade de varredura obedece à equação $I_p = kv^x$ e valores de x iguais a 1,0 e 0,5 são esperados para processos de eletrodo governados por adsorção e difusão, respectivamente (GOSSER Jr., 1993 *apud* ERK, 2003).

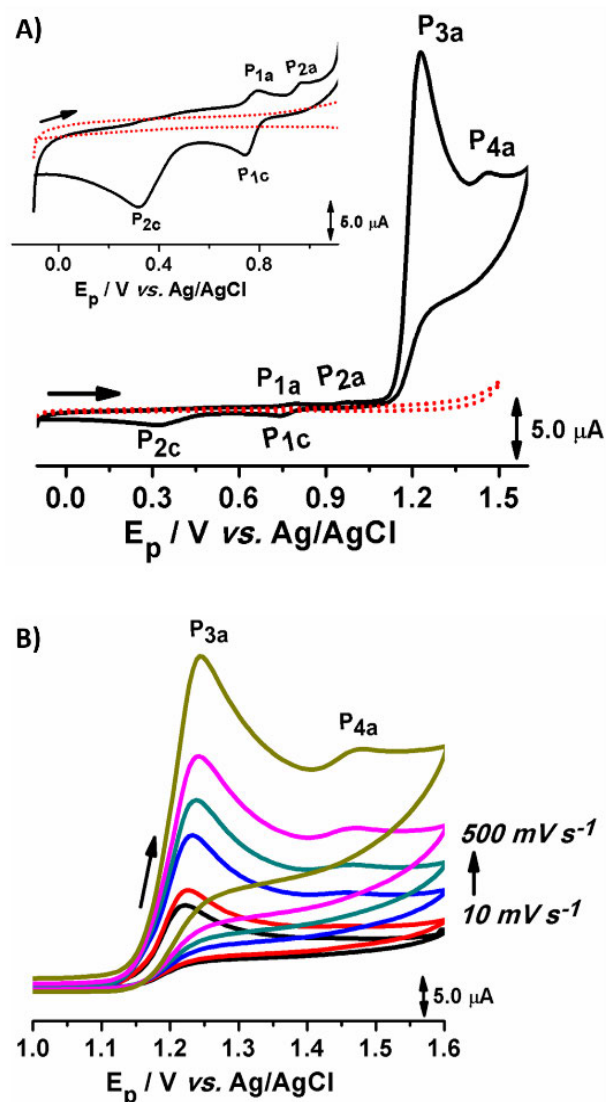


Figura 9: Voltamogramas cíclicos de uma solução 2,0 mmol L⁻¹ de CAR em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ (pH 1,0) sobre EPC. A) (...) na ausência de CAR e (—) presença de CAR ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Inserção: Ampliação dos voltamogramas na faixa de potencial de -0,1 a 0,95. B) Variação da velocidade de varredura.

As **Figuras 10A** e **10B** mostram a relação linear da I_{p3a} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) e a não linearidade da I_{p3a} vs. v , respectivamente. Logo, é possível afirmar que o processo de oxidação do MBC para P_{3a} é predominantemente controlado por difusão. Em adição, o gráfico de $\log I_{p3a}$ vs. $\log v$, **Figura 10C**, evidencia um valor de coeficiente angular igual a 0,33, indicando que o transporte de massa é governado por difusão, que segundo a literatura é igual a 0,50 para processos difusionais e aproxima-se de 1,0 para processos controlados por adsorção (GOSSER Jr., 1993).

A dependência do potencial de pico (E_p) em função da velocidade de varredura, **Figura 10D**, evidencia uma transferência eletrônica irreversível (BRETT e BRETT,

1996; BARD e FAULKNER, 2001). A irreversibilidade do processo P_{3a} também é confirmada pela ausência do pico reverso, **Figura 9B**, pela dependência linear entre I_p e v^{1/2}, **Figura 10A** e devido à relação linear entre E_p e log v, **Figura 10E** (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001). A dependência exponencial entre I_p/v^{1/2} e v, **Figura 10F**, exibe uma característica típica de um processo eletroquímico seguido de uma etapa química (mecanismo EC), (BARD e FAULKNER, 2001). Comportamento semelhante para CAR foi observado por Hernandez *et al.*, (1996).

O módulo da diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura de pico (|E_{p3a} – E_{p3a/2}|) encontrado foi igual a 37,3 mV. Uma vez que, para um sistema irreversível controlado por difusão a equação é $|E_{pa} - E_{p/2}| = 47,7 \text{ mV}/(\alpha n_a)$, onde α é o coeficiente de transferência de carga anódica e n_a o número de elétrons transferidos na etapa determinante da velocidade (BRETT e BRETT, 1996), o valor de $\alpha n_a = 1,28$ foi determinado. A relação linear entre I_p e v^{1/2}, **Figura 10A**, obedece à Equação 12:

$$\text{Equação 12: } I_p (A) = 6,38 \times 10^{-6} + 4,37 \times 10^{-5} v^{1/2} (Vs^{-1})^{1/2}$$

Esta equação pode ser confrontada com a equação de Randles-Sevcik, **Equação 13**, definida para sistemas irreversíveis em que o transporte de massa é governado por difusão (BARD e FAULKNER, 2001; WANG, 2006).

$$\text{Equação 13: } I_p(A) = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C_{CAR} D_{CAR}^{1/2} v^{1/2} (Vs^{-1})^{1/2}$$

Em que: n é o número de elétrons transferidos durante a oxidação do CAR (n = 1e⁻) determinado por VPD (estudo de pH adiante); ($\alpha n_a = 1,28$); D_{CAR} é o coeficiente difusional em cm² s⁻¹; A é a área eletroativa do ECV (A = 0,9 x 10⁻² cm²); C_{CAR} é a concentração em mol cm⁻³ (equivalente a 2,0 x 10⁻⁶ mol cm⁻³) e v em V s⁻¹.

Como a relação linear I_p vs. v^{1/2} possui uma inclinação de 4,37 x 10⁻⁵ A/V s⁻¹, logo o valor do coeficiente difusional do CAR em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ (pH 1,0) foi estimado, D_{CAR} = 5,2 x 10⁻⁵ cm² s⁻¹, concordante com o coeficiente difusional do CAR determinado por Manisankar, Vedhi e Selvanathan (2004) em ECV, em diferentes valores de pH.

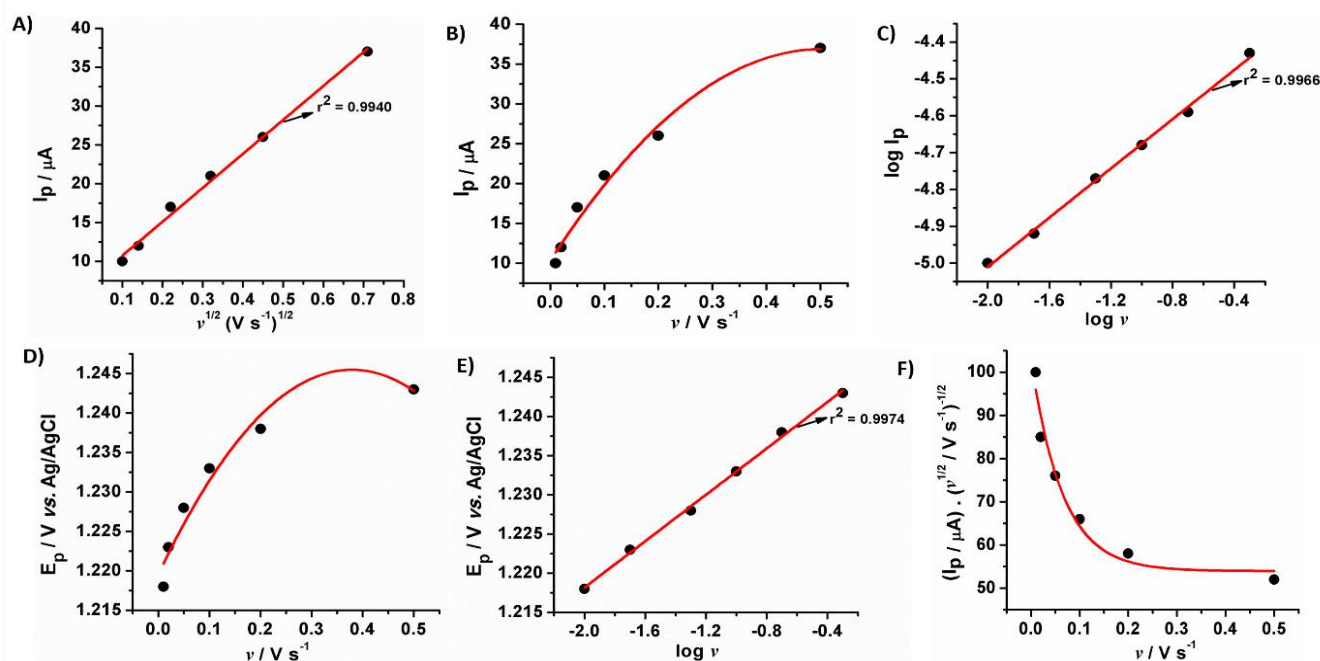


Figura 10: Relações obtidas a partir dos ensaios de voltametria cíclica para o processo de oxidação P3a do CAR (Figura 3B). A) I_p vs. $v^{1/2}$. B) I_p vs. v . C) $\log I_p$ vs. $\log v$. D) E_p vs. v . E) E_p vs. $\log v$. F) $(I_p \cdot v^{-1/2})$ vs. v .

A resposta voltamétrica para uma solução $100 \mu mol L^{-1}$ de CAR foi investigada usando VPD e VOQ, ambas empregando ácido sulfúrico como eletrólito de suporte. Resposta voltamétrica superior foi observada para CAR usando VPD quando comparada com experimentos usando VOQ, **Figura 11**. Além disso, observa-se que usando VOQ, para dois valores de amplitude de pulso (25 mV em vermelho e 50 mV em preto) a resolução do pico não foi resolvida e nem foi observado ganho de corrente de pico, logo a VPD foi escolhida para estudos analíticos posteriores.

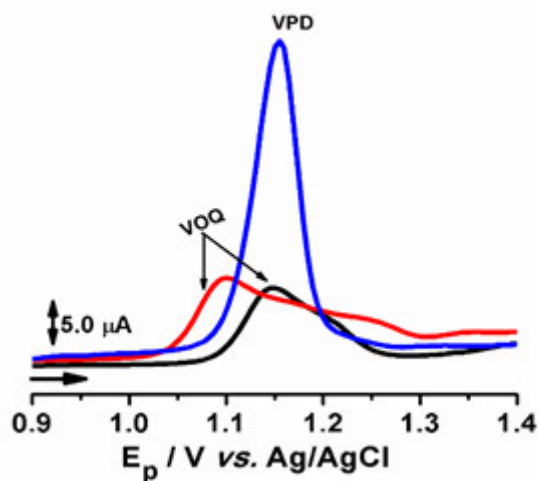


Figura 11: Resposta voltamétrica, com linhas de base corrigida, para uma solução $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CAR em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico usando VPD (curva azul) e VOQ (curvas vermelhas e preta).

3.3 Influência do pH sobre a resposta voltamétrica do CAR

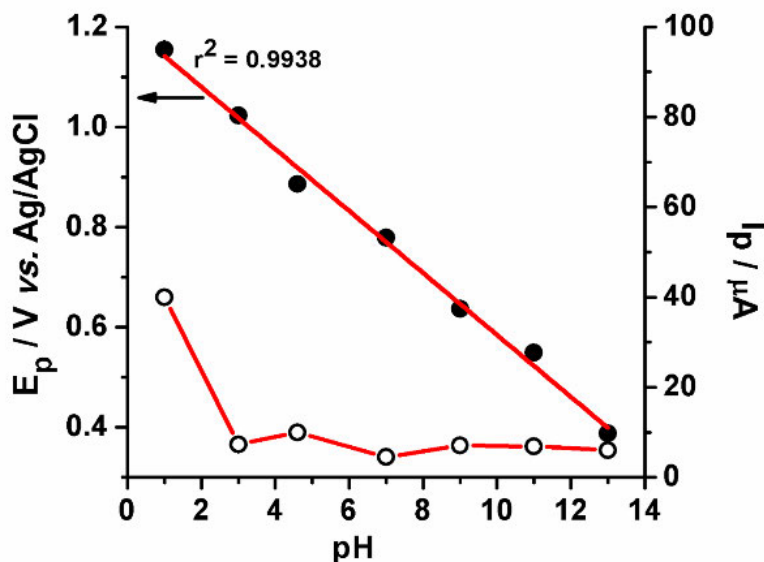
Voltamogramas de pulso diferencial correspondentes à primeira varredura de potencial para o pico P_{3a} , foram todos registrados em soluções de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CAR em diferentes eletrólitos (descritos na seção experimental) e o efeito do pH foi investigado em uma faixa de 1,0 a 13,0.

Para valores de $1,0 \leq \text{pH} \leq 13$, o potencial de pico P_{3a} exibe uma dependência linear com o pH e desloca-se para valores mais negativos com o aumento do pH. A relação entre (E_p vs. pH), **Figura 12**, é linear e apresenta uma inclinação de $-62,0 \text{ mV/pH}$, indicando um mecanismo de reação que envolve o mesmo número de prótons e elétrons (SMITH, 2006).

Levando-se em consideração que a largura do pico a meia altura ($W_{1/2}$) é igual a 75 mV , e que o processo de oxidação envolve a transferência de $1e^-$. Assim, é possível inferir que há também a transferência de 1 próton H^+ , envolvido no processo de oxidação, devido a relação encontrada entre (E_p vs. pH), na **Figura 12**, com uma inclinação de $-62,0 \text{ mV/pH}$. O valor obtido está em concordância com o previsto teoricamente ao obedecer à relação $W_{1/2} = 90 \text{ mV}/n$, fornecendo valores de $W_{1/2}$ da ordem de 45 e 90 mV para reações eletroquímicas governadas pela transferência de 2 e 1 elétrons, respectivamente (BRETT e BRETT, 1996). Um mecanismo de reação foi proposto por Manisankar, Vedhi e Selvanathan (2004) para explicar o processo eletroquímico. Uma amida e um radical são formados na etapa de oxidação do CAR e os radicais formados

reagem entre si formando um dímero. Além disso, a etapa de protonação observada na primeira varredura de potencial pode ser atribuída a presença de átomos de nitrogênio na estrutura da molécula de CAR.

Figura 12: Relação do E_p e I_p com em função do pH do meio eletrolítico, com dados de ensaios por VPD para uma solução 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CAR.



A corrente de pico apresentou um valor máximo em pH ácido (pH 1,0), sendo este meio mais adequado para monitoramento da oxidação de CAR sobre EPC, por estabelecer uma boa condição de compromisso entre a sensibilidade e a resposta analítica. Condição semelhante foi encontrada por Manisankar, Vedhi e Selvanathan (2004) e Manisankar, Selvanathan e Vedhi (2005b) usando ECV.

3.4 Otimização da resposta voltamétrica de CAR

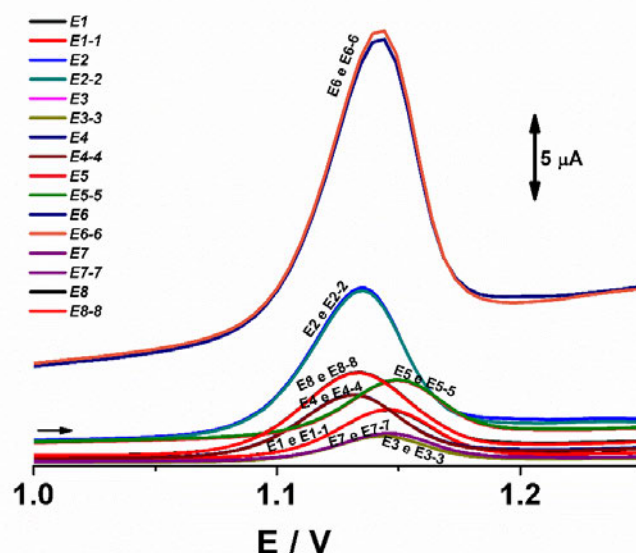
A **Tabela 8** e a **Figura 13** mostram os resultados dos experimentos realizados de forma aleatória e em duplicata autêntica para o planejamento fatorial completo 2^3 . Os resultados obtidos mostraram que as variáveis amplitude de pulso e tempo de modulação apresentaram os maiores efeitos primários sobre a intensidade de corrente: o aumento da primeira corresponde a um maior valor de intensidade de corrente de pico, enquanto o tempo de modulação ocasiona um efeito negativo sobre a resposta analítica, **Tabela 8**.

Tabela 8: Resultados dos experimentos para o planejamento fatorial 2^3 (em duplicata).

*Exp.	Variáveis			I _p (μA)		I _p médio (μA)	s _i ² (μA ²)
	a	t _m	v	I _{p1}	I _{p2}		
1	-	-	-	3,70	3,73	3,72	0,0004
2	+	-	-	11,80	11,60	11,70	0,0200
3	-	+	-	1,98	1,97	1,98	0,0001
4	+	+	-	4,72	4,68	4,70	0,0008
5	-	-	+	5,67	5,72	5,70	0,0012
6	+	-	+	28,28	28,85	28,57	0,1625
7	-	+	+	2,15	2,15	2,15	0,0000
8	+	+	+	6,20	6,17	6,19	0,0005
Σ							0,19
s ² conjunta							0,02
s conjunta (efeito)							0,15
Variância (efeito)							0,01
s (efeito)							0,08
s (efeito) x t ₈ **							0,18

*Experimento. ** Valor limite para a significância (95%) de um efeito com t₈ (coeficiente de Student) = 2,31.

Figura 13: Voltamogramas obtidos dos experimentos seguindo planejamento fatorial 2^3 em duplicata.



E1 = Experimento 1; E1-1: duplicata do Experimento 1; E2= Experimento 2; E2-2: duplicata do Experimento 2; E3= Experimento 3; E3-3: duplicata do Experimento 3; E4= Experimento 4; E4-4: duplicata do Experimento 4; E5= Experimento 5; E5-5: duplicata do Experimento 5; E6= Experimento 6; E6-6: duplicata do Experimento 6; E7= Experimento 7; E7-7: duplicata do Experimento 7; E8= Experimento 8; E8-8: duplicata do Experimento 8.

A variação da velocidade de varredura, na faixa estudada, não produziu variação significativa da intensidade de corrente de pico, para um nível de confiança de 95%.

Dentre as interações, a mais significativa é a 12 (**Tabela 8**). Além disso, o valor médio de intensidade de corrente de pico para o experimento 6 foi calculado em 28,57 μA , superior àqueles obtidos para os demais experimentos, sem comprometimento do perfil voltamétrico. Dessa forma, foram definidas as seguintes condições experimentais para as medidas analíticas: amplitude de pulso de 50 mV, tempo de modulação de 5 ms e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , conforme pode ser observado no experimento 6 (**Tabela 8 e Figura 13**). Todos os efeitos principais e de interação (2ª e 3ª ordem) foram significativos e os erros padrões foram estimados (**Tabela 9**).

Tabela 9: Efeitos calculados para o planejamento 2^3 e erros padrão.

Efeitos	Estimativa	Significância do efeito
Média global	$8,09 \pm 0,09$	Significativo
Efeitos principais		
1	$9,40 \pm 0,18$	Significativo
2	$-8,67 \pm 0,18$	Significativo
3	$5,13 \pm 0,18$	Significativo
Efeitos de interação		
2ª ordem 12	$-6,02 \pm 0,18$	Significativo
2ª ordem 13	$4,05 \pm 0,18$	Significativo
2ª ordem 23	$-4,30 \pm 0,18$	Significativo
3ª ordem 123	$4,05 \pm 0,18$	Significativo

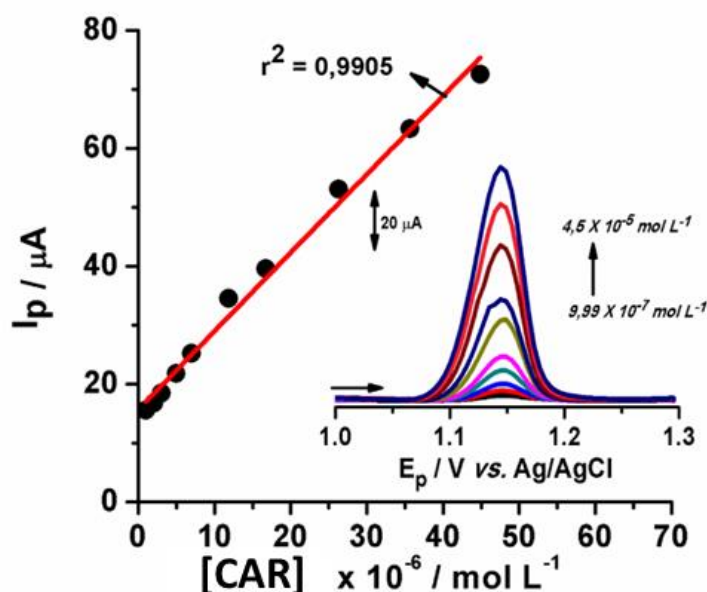
3.5 Curva analítica, parâmetros de desempenho analítico e aplicação do método

Após a otimização das melhores condições de trabalho para o EPC, medidas voltamétricas foram realizadas para avaliar os parâmetros de desempenho analítico do método. A curva analítica para CAR (**Figura 8**) foi obtida por VPD, nas condições otimizadas no planejamento fatorial, utilizando alíquotas de volume crescente de uma solução de CAR.

Uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração foi verificada: ($I_{p3}/\mu\text{A} = 15,7 (\pm 0,9) + 1,3 \times 10^6 (\pm 0,04 \times 10^6) [\text{CAR}]/\text{mol L}^{-1}$; $R^2 = 0,9905$ for $n = 10$). A precisão do método foi avaliada em termos de repetibilidade e reprodutibilidade e valores

aceitáveis de rsd abaixo de 5 % foram encontrados (solução [CAR] $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). A faixa linear dinâmica obtida foi de $9,9 \times 10^{-7}$ a $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção (LD) de $3,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($74,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), calculado a partir do desvio padrão de 13 medidas de brancos e o coeficiente angular da curva analítica (MOCÁK *et al.*, 1997).

Figura 14: Curva analítica para análise de CAR por VPD usando EPC. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial para CAR obtidos pelo método de adição de padrão, com as diluições realizadas diretamente na célula eletroquímica.



Desta forma, os parâmetros otimizados fixados pela técnica e os obtidos decorrente da construção da curva analítica decorrente do método de adição de padrão estão apresentados na **Tabela 10**, abaixo:

Tabela 10: Parâmetros otimizados pela técnica voltamétrica do presente estudo.

Eletrodo de trabalho	Eletrodo de Pasta de Carbono
Técnica de Pulso	Pulso diferencial
Amplitude de pulso	50 mV
Tempo de modulação	5 ms
Velocidade de varredura	10 mV s^{-1}
Limite de detecção (LD)	$74,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$

A **Tabela 11** mostra uma comparação dos LD alcançados por outros estudos que empregaram EPC para análise de CAR em amostras de água. O LD alcançado no presente trabalho é comparável ao obtido por Ashrafi *et al.*, (2012) e cerca 124 vezes superior ao obtido por Khare *et al.*, (2015), com a ressalva de que estes autores realizaram uma

modificação química ao eletrodo, o que possivelmente contribuiu com a baixa significativa no LD.

Um LD da ordem de 78 vezes maior que o obtido por Arruda, Lima, Cardoso (2016) foi também observado. Esses autores realizaram seus estudos em meio tamponada em pH 4,0 (pH igual a 1,0 em nosso estudo) e os voltamogramas foram registrados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} (o dobro da usada no nosso estudo) e amplitude de pulso de 200 mV (4 vezes maior que a usada em nosso estudo). Ambos os parâmetros operacionais da técnica VPD contribuem significativamente com o aumento da sensibilidade analítica, fato este que pode ter contribuído com o LD alcançado por Arruda, Lima, Cardoso (2016). Resultados semelhantes talvez possam ser obtidos se no nosso estudo tivessem sido aplicadas as condições usadas por Arruda, Lima, Cardoso (2016).

Tabela 11: Métodos eletroanalíticos empregando EPC e VPD para quantificação de CAR em amostras de água.

LD, ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Amostra	Referência
57,36	Água de rio	(ASHRAFI; GUZSVANY, 2012)
0,60	Solo, soro sanguíneo, urina, efluente e águas subterrâneas	(KHARE; DAR; SRIVASTAVA, 2015)
0,96	Água de rio	(ARRUDA; LIMA; CARDOSO, 2016)
0,44	Água potável, água residual, suco de laranja e folhas de alface	(SANT'ANNA et al., 2020b)
74,9	Água de rio e potável	Este trabalho

LD = limite de detecção do método.

O método foi aplicado para a avaliação de CAR em duas amostras de água de rio e três de água potável, com os experimentos analisados em triplicata.

O método não detectou contaminação por CAR em nenhuma das amostras, pois possivelmente os teores deste contaminante nas amostras analisadas ficaram abaixo do limite de detecção do método. Resultados semelhantes foram também observados por Arruda, Lima e Cardoso (2016), ao empregar metodologias voltamétricas associadas ao uso de EPC, como detector eletroanalítico, para determinação de CAR (em baixas concentrações) por VPD em 60 amostras de água de rio coletadas durante 6 meses.

Apesar disso, o LD encontrado no presente estudo, $74,9 \mu\text{g L}^{-1}$, se mostra promissor, uma vez que atende à legislação regulamentadora, Portaria de GM/MS nº 888,

que fixa o VMP de CAR em águas potáveis igual a $120 \mu\text{g L}^{-1}$. Assim é possível afirmar que o método voltamétrico desenvolvido é passível de ser utilizado em monitoramentos de qualidade de águas de rio e água potável de forma satisfatória.

4. CONCLUSÃO

A simplicidade, rapidez de análises e baixos custos de aquisição e operação de instrumentos, além da versatilidade de confecção desse tipo de eletrodo no próprio laboratório, constituem a grande vantagem do método. Ainda, o procedimento proposto não requer qualquer tipo de preparação prévia das amostras, o que viabiliza análises *in loco*, uma vez que equipamentos portáteis estão comercialmente disponíveis. O LD obtido de $74,9 \mu\text{g L}^{-1}$ viabiliza o monitoramento de concentrações traço de CAR em águas, uma vez que está abaixo do limite de $120 \mu\text{g L}^{-1}$ fixado pela Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021 (BRASIL, 2021), legislação regulamentadora. Por fim, os resultados aqui obtidos evidenciam estudos futuros promissores envolvendo eletrodos de pasta de carbono modificados, visando limites de detecção ainda menores para a determinação de CAR em alimentos, em águas superficiais, subterrâneas e, consequentemente, em águas destinadas ao consumo humano.

5. REFERÊNCIAS

- ABD-ELSALAM, K. A.; RAMADAN, M. M.; HASSANIEN, M. K. **Nanocarbon-based sensors for pesticide detection: Recent trends**. [s.l.] Elsevier Inc., 2019.
- ANVISA. **Consulta Pública nº 667, de 29 de julho de 2019 (Carbendazim)** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [s.l.] Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019a.
- ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018** Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>.
- ANVISA. **Anvisa inicia a reavaliação do carbendazim**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2020/anvisa-inicia-a-reavaliacao-do-carbendazim>>. Acesso em: 16 nov. 2021.
- ARDUINI, F. et al. Carbon black as an outstanding and affordable nanomaterial for electrochemical (bio)sensor design. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 156, n. November 2019, p. 112033, 2020.
- ARRUDA, G. J.; LIMA, F. DE; CARDOSO, C. A. L. Ultrasensitive determination of carbendazim in water and orange juice using a carbon paste electrode. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 51, n. 8, p. 534–539, 2016.
- ASHRAFI, A.; GUZSVANY, V. Trace Determination of Carbendazim Fungicide Using Adsorptive Stripping Voltammetry with a Carbon Paste Electrode Containing Tricresyl Phosphate. n. August, 2012.
- BALUCHOVÁ, S. et al. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 30–66, 2019.
- BEADS, B. Resumo Expandido Mestrado. p. 813–816, 2006.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.
- BRASIL. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021**. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html>. Acesso em: 15 jun. 2022.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Edição: 1 ed. Coimbra: Almedina, 1996.
- CHAUHAN, C. Contemporary voltammetric techniques and its application to pesticide analysis: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, n. Part 2, p. 3231–3240, 2020.

CIARROCCHI, I. R. et al. The effect of radiation in the degradation of carbendazim and azoxystrobin in strawberry. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 179, n. October 2020, p. 109269, 2021.

COSTA, I. M. et al. Voltammetric and spectroscopic studies of the interaction between copper (II) ions with the pesticide carbendazim and its effect in the soil. **J. Solid State Electrochem**, p. 1563–1570, 2017.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296–1301, 2014.

DU, H.; XIE, Y.; WANG, J. Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 135, p. 116178, 2021.

ENSAFI, A. A.; KHAYAMIAN, T.; KHALOO, S. S. Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red. **Analytica Chimica Acta**, v. 505, n. 2, p. 201–207, 2004.

GALLI, A.; SOUZA, D. de; GARBELINNI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105–112, 2006.

GARDES, T. et al. Historical and post-ban releases of organochlorine pesticides recorded in sediment deposits in an agricultural watershed, France. **Environmental Pollution**, v. 288, n. July, p. 117769, 2021.

GORLA, F. A. et al. Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 65–75, 2016.

GUO, Y.; GUO, S.; LI, J.; WANG, E.; DONG, S. Cyclodextrin–graphene hybrid nanosheets as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of carbendazim. **Talanta**, v. 84, n. 1, p. 60–64, 2011.

HERNANDEZ, P.; BALLESTEROS, Y.; GALAN, F.; HERNANDEZ, L. Determination of carbendazim with a graphite electrode modified with silicone OV-17. **Electroanalysis**, v. 8, n. 10, p. 941–946, 1996.

HUSSAIN, C. M.; KEÇILI, R. Electrochemical techniques for environmental analysis. **Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants**, p. 199–222, 2020.

INCA. **Ambiente, trabalho e câncer: Aspectos epidemiológicos, toxicológicos e regulatórios**. [s.l.] Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva, 2021.

KATAOKA, É. M. Determinação de carbendazim em amostras de suco de laranja por técnicas eletroquímicas. Uma avaliação estatística de desempenho. **Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos**, p. 71, 2015.

KHARE, N. G.; DAR, R. A.; SRIVASTAVA, A. K. Determination of Carbendazim by Adsorptive Stripping Differential Pulse Voltammetry Employing Glassy Carbon Paste Electrode Modified with Graphene and Amberlite XAD 2 Resin. p. 1915–1924, 2015.

LACERDA, M. M. M. **DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TRICLOCARBAN E CARBENDAZIM EM PRODUTOS DE HIGIENE PESSOAL E ÁGUA POTÁVEL**. [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2015.

LOPES, V. G.; DO NASCIMENTO, G. N. L. Food safety: Relation between pesticides and poisoning. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 41, n. 1, p. 174–179, 2021.

LU, Y. et al. Detection of chlorpyrifos and carbendazim residues in the cabbage using visible/near-infrared spectroscopy combined with chemometrics. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 257, 2021.

MAGGI, F. et al. The pesticide health risk index - An application to the world's countries. **Science of the Total Environment**, v. 801, p. 149731, 2021.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VISWANATHAN, S.; PRABU, H. G. Electrochemical Determination of Some Organic Pollutants Using Wall-Jet Electrode. **Electroanalysis**, v. 14, n. 24, p. 1722–1727, 2002.

MANISANKAR, P.; SUNDARI P. L. A.; SASIKUMAR, R.; PALANIAPPAN, S. P. Electroanalysis of some common pesticides using conducting polymer/multiwalled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 1022–1028, 2008.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C. Utilisation of polypyrrole modified electrode for the determination of pesticides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 85, n. 6, p. 409–422, 2005a.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C. Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water samples. **Applied Clay Science**, v. 29, n. 3, p. 249–257, 2005b.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C. Determination of pesticides using heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 686–692, 2006.

MANISANKAR, P.; VEDHI, C.; SELVANATHAN, G. Electrochemical studies of carbendazim. Bulletin of Eletrochemistry. **Bulletin of Eletrochemistry**, v. 20, p. 81–86, 2004.

MOCÁK, J.; BOND, A. M.; MITCHELL, S.; SCOLLARY, G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 297–328, 1997.

MAXIMIANO, E. M. et al. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 66–76, 2018.

MAXIMIANO, E. M.; CARDOSO, C. A. L.; ARRUDA, G. J. DE. Detecção Eletroquímica de Carbendazim em Sucos de Frutas Cítricas Utilizando Eletrodo de Pasta de Carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 232–239, 2016.

MENDES, R. K.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, É. T. G. The use of a graphite-castor oil polyurethane composite electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 708–712, 2006.

MMA. **Programa fortalece gestão das águas**. Disponível em: <<https://antigo.mma.gov.br/informma/item/15116-interaguas-fortalece-gestao-dos-recursos-hidricos.html>>. Acesso em: 15 jun. 2022.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4th edição ed. São Paulo: Artmed Editora SA, 2010.

NETO, M. DE L.; SARCINELLI, P. DE N. Pesticides in drinking water : a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process Agrotóxicos em água para consumo humano : uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação. **Sanitary Engineering Journal**, v. 14, n. 1, p. 69–78, 2009.

NOLLET, L. M. L. **Handbook of Food Analysis, Physical Characterization and Nutrient Analysis**. 2. ed. v. 2. New York, NY: CRC Press, 2004.

NOYROD, P. et al. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 54–59, 2014.

PIAO, Y. Z.; WANG, G. F. The Electrochemical Behavior and the Determination of Bavistin on Glassy Carbon Electrode. **Chinese Chemical Letters**, n. 8, p. 747–748, 1998.

QIAN, Z. et al. Historical residues of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a flood sediment profile from the Longwang Cave in Yichang, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 196, n. 388, p. 110542, 2020.

QU, C. et al. The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes. **Environment International**, v. 124, n. December 2018, p. 89–97, 2019.

RAZZINO, C. A. et al. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015.

RIBEIRO, W. F.; SELVA, T. M. G.; LOPES, I. C.; COELHO, E. C. S.; LEMOS, S. G.; ABREU, F. C de; NASCIMENTO, V. B. do; ARAÚJO, M. C. U. Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Analytical Methods**, v. 3, n. 5, p. 1202–1206, 2011.

SANT'ANNA, M. V. S. et al. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, n. January, p. 1–8, 2020a.

SANT'ANNA, M. V. S. et al. Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, n. July, p. 1–8, 2020b.

SCHEEL, G. L.; TEIXEIRA TARLEY, C. R. Simultaneous microextraction of carbendazim, fipronil and picoxystrobin in naturally and artificial occurring water bodies by water-induced supramolecular solvent and determination by HPLC-DAD. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111897, 2020.

SILVA, R. C.; BARROS, K. A.; PAVÃO, A. C. Carcinogenicidade do carbendazim e seus metabólitos. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1329–1334, 2014.

SOUZA, F. C. et al. Optimization of the experimental parameters in the determination of fluoride in water by differential pulse voltammetry. n. October, 2021.

SPADOTTO, C. A. ABORDAGEM INTERDISCIPLINAR NA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE AGROTÓXICOS. **Revista do Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar**, p. 9, 10 maio 2006.

SUNDARI, P. A.; PALANIAPPAN, S.; MANISANKAR, P. Enhanced Sensing of Carbendazim, a Fungicide on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Modified Glassy Carbon Electrode and Its Determination in Real Samples. **Analytical Letters**, v. 43, n. 9, p. 1457–1470, 2010.

ŠVANCARA, I. et al. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 7–28, 2009.

TAYLOR, P. et al. Critical Reviews in Analytical Chemistry Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis Electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical chemistry**, v. 31, n. March 2012, p. 37–41, 2010.

TEÓFILO, R. F.; REIS, E. L.; REIS, C.; SILVA, G. A. da; KUBOTA, L. T. Experimental design employed to square wave voltammetry response optimization for the glyphosate determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 865–871, 2004.

USEPA. **Thiophanate-Methyl and Carbendazim (MBC). Human Health Assessment Scoping Document in Support of Registration Review. Memorandum**. Washington, D. C.: [s.n.].

WEI, P.; GAN, T.; WU, K. N-methyl-2-pyrrolidone exfoliated graphene as highly sensitive analytical platform for carbendazim. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 274, n. July, p. 551–559, 2018.

WHO. **Pesticide residues in food**. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/pesticide-residues-in-food>>. Acesso em: 13 mar. 2022a.

WHO. **Food safety**. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/food-safety>>. Acesso em: 13 mar. 2022b.

WONG, A. et al. Simultaneous determination of direct yellow 50, tryptophan, carbendazim, and caffeine in environmental and biological fluid samples using graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles. **Talanta**, v. 222, n. August 2020, 2021.

WU, K. H. et al. Electrochemical detection of heavy metal pollutant using crosslinked chitosan/carbon nanotubes thin film electrodes. **Materials Express**, v. 7, n. 1, p. 15–24, 2017.

YA, Y.; WANG, T.; XIE, L.; ZHU, J.; TANG, L.; NING, D.; YAN, F. Highly sensitive electrochemical sensor based on pyrrolidinium ionic liquid modified ordered mesoporous carbon paste electrode for determination of carbendazim. **Analytical Methods**, v. 7, n. 4, p. 1493–1498, 2015.

YAO, Y.; WEN, Y.; ZHANG, I.; WANG, Z.; ZHANG, H.; XU, J. Electrochemical recognition and trace-level detection of bactericide carbendazim using carboxylic group functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) mimic electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 831, p. 38–49, 2014.

ZIMA, J.; ŠVANCARA, I.; BAREK, J.; VYTRÁS, K. Recent Advances in Electroanalysis of Organic Compounds at Carbon Paste Electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 204–227, 2009.

CAPÍTULO II

ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA, TÉCNICA E AMBIENTAL DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO USANDO VPD E EPC PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL DE AMOSTRAS DE ÁGUA DE RIO

1. INTRODUÇÃO

Em 2021, a população brasileira alcançou o número de 213,3 milhões de habitantes, de acordo com estimativa do IBGE (IBGE, 2021). Deste total, o equivalente a 179,4 milhões de pessoas (84,1% da população) possui acesso à água tratada. Destes, 167,6 milhões residem na população urbana e 11,8 milhões habitantes são de populações fora dos meios urbanos (SNIS, 2020).

Um dado preocupante vem da inferência do número de habitantes e do quantitativo atendido pelo abastecimento de água: 33,9 milhões de brasileiros não possuem acesso à água tratada. Sem acesso a água tratada, a população se vê obrigada a recorrer ao acesso à água sem os parâmetros básicos de qualidade e potabilidade atendidos, pondo em risco sua saúde e bem-estar (SNIS, 2020).

Além disso, o índice de atendimento à população com rede de esgoto no país é de apenas 55,0%, o que equivale a 63,2% de atendimento à população urbana (SNIS, 2020). Tal levantamento demonstra que grande parte dos nossos rios se encontram, em algum nível, contaminados por esgotos de fontes doméstica, agrícola e/ou industrial. Além disso, 45,0% da população do país se encontra exposta a contaminação por pesticidas presentes nas fontes supracitadas.

Uma vez ocorrendo a contaminação de corpos hídricos por esses contaminantes, estes chegam até a água tratada fornecida à população. Isso acontece porque a água a ser tratada é captada de rios, onde os tratamentos convencionais realizados para potabilizar a água não são capazes de remover essas substâncias (MASINDI; MUEDI, 2018).

Os pesticidas são substâncias de difícil degradação e se decompõem em compostos secundários ainda mais tóxicos, apresentando um elevado nível de permanência dentro do ciclo de uso e consumo da água (captação da água do rio, tratamento da água, uso da água tratada, coleta de esgoto, tratamento de esgoto, e deposição de efluente em corpos hídricos) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; BARINOVA; GAEVA; KRASNOV, 2020;).

No ano de 2022, em um levantamento realizado pelo Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua), foi comprovado que uma parcela superior à metade dos municípios brasileiros possuem seus rios contaminados por agrotóxicos (SISAGUA, 2021). No levantamento, foram encontrados mais de 27 tipos de pesticidas em amostras de água coletada das torneiras de residências de mais de 2.300 cidades estudadas, ou seja, os pesticidas foram detectados em água tratada pelas empresas de saneamento básico locais e também em conjunto com a utilização de filtros domésticos (SISAGUA, 2021).

No ano de 2020 o Brasil aplicou um volume de 1.052.520 toneladas de pesticidas em suas plantações e uma área tratada equivalente a 1.661.167 ha, ficando na 13ª posição dos países que mais utiliza pesticidas por quantidade de produtos agrícolas produzidos (SINDVEG, 2021). Somado a isso, a quantidade de pesticidas contrabandeados apreendidos aumentou cerca de 80% no país (G1, 2022). No ano de 2022 o país detém um montante de 4.644 pesticidas de uso liberado (ANVISA, 2022).

Esses dados traduzem o nosso cenário atual, onde os pesticidas são responsáveis por causar sérios desequilíbrios ambientais, quer sejam de curto, médio e longo prazo. É bem sabido que essas substâncias são extremamente tóxicas e nocivas à saúde humana e animal, e seus efeitos têm desencadeado sérios problemas de saúde em diversas comunidades, como o caso relatado em comunidades ribeirinhas do Parque Estadual do Mirador no estado do Maranhão. Os habitantes sofreram com sintomas de queimaduras, coceira, febre e vômitos, devido à contaminação que ocorreu após enchentes na região terem arrastado pesticidas das fazendas de milho e soja (CASTRO, 2022).

A fim de assegurar a saúde do Meio Ambiente e da população, estudos têm sido realizados no aperfeiçoamento e desenvolvimento de metodologias eletroquímicas capazes de identificar e determinar esses contaminantes em diversas matrizes ambientais (AMRA et al., 2020; BALUCHOVÁ et al., 2019; DUARTE et al., 2018; GORLA et al., 2016; OUYANG et al., 2014; RAZZINO et al., 2015; SIVARANJANEE et al., 2022; SKRZYPCZYŃSKA; KUŚMIEREK; WIĄTKOWSKI, 2016; STOYTCHIEVA et al., 2021; WONG et al., 2021, 2017; ZAHIRIFAR et al., 2019). O grande diferencial desses estudos consiste na priorização por metodologias mais eficazes, em tempo e sensibilidade, com custos reduzidos e de baixo impacto ambiental (SKOOG, D.A; WEST D.M. & HOLLER, 2006).

Desse modo, metodologias voltamétricas têm ganhado muita atenção da comunidade acadêmica, pois demonstram ser extremamente vantajosas quando comparadas com as metodologias tradicionais. Superando técnicas cromatográficas em fatores como rapidez de análise, especificação, sensibilidade elevada e análise de amostras sem nenhum pré-tratamento (HANRAHAN et al., 2004). Além disso, os materiais desenvolvidos recentemente apresentam um *design* miniaturizado, tornando-os práticos e portáteis, excelentes para pesquisas e monitoramentos de campo (PACHECO et al., 2013).

Todas essas vantagens reduzem os custos das análises, agregando economia ao processo de monitoramento e simplificação às metodologias analíticas. Pontos muito importantes para os órgãos fiscalizadores brasileiros, uma vez que estas metodologias voltamétricas reduzem os custos com pessoal especializado, reagentes químicos e equipamentos dispendiosos (aquisição e manutenção). Portanto, o presente capítulo objetiva realizar a determinação de custos e o estudo de viabilidade econômica de método eletroquímico desenvolvido a partir de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e eletrodo de pasta de carbono (EPC), confeccionado artesanalmente, para determinação do pesticida carbendazim em águas de rio. No estudo de viabilidade econômica serão levados em consideração os insumos que porventura venham a ser empregados para a análise de pesticidas usando metodologias consagradas, como a cromatografia.

Submetendo novas metodologias analíticas a estudos financeiros e à contabilidade de custos, é possível prever o potencial econômico do projeto, visando substituir o uso de metodologias tradicionais, pouco vantajosas do ponto de vista financeiro e ambiental. Uma vez comprovado o potencial do projeto, com a sua implantação é possível gerar inovação, sustentabilidade e economia à órgãos públicos fiscalizadores. Pontos cruciais para a manutenção da saúde pública da população, da conservação do Meio Ambiente e do desenvolvimento ambiental e sanitário de municípios e estados brasileiros.

Assim, o presente estudo objetivou a previsão de custeio, a análise de viabilidade econômica, técnica e ambiental de uma metodologia voltamétrica usando a modalidade de pulso diferencial, o eletrodo de pasta de carbono, de confecção própria e artesanal, para detecção e determinação do pesticida carbendazim. O estudo do método foi realizado com base para o estado da Paraíba, vislumbrando o cenário hipotético, de adoção do método pela concessionária de tratamento de água e esgoto do estado, bem como pelos órgãos ambientais estaduais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Custeio do Método Voltamétrico de Pulso diferencial com Eletrodo de Pasta de Carbono para Monitoramento do Pesticida Carbendazim

O princípio utilizado para o levantamento dos custos envolvidos na execução da metodologia voltamétrica foi o princípio de custeio variável, considerando apenas os custos variáveis envolvidos na execução da metodologia voltamétrica. O método de custeio usado para calcular o custo de análise unitária foi o rateio simples, o mais elementar e simples dos métodos de alocação de custos. Este método foi escolhido em razão de que o custeio se refere apenas a um “produto” (análise voltamétrica de carbendazim). Os custos levantados foram relativos à mão de obra direta (MOD), matéria-prima (MP) para confecção do eletrodo de pasta de carbono (EPC), custo de aquisição dos equipamentos, custos de consumo elétrico e depreciação dos equipamentos utilizados na análise.

Para a mão de obra direta foi considerada como base de cálculo, o preço da hora de um técnico em química (extraída a partir da sua base salarial). Em relação à MP, foi levantado o preço dos insumos: pó de grafite, óleo mineral, fio de cobre (comprimento de 11,5 cm e Ø 0,3mm) e seringa de 1mL sem agulha, a fim da obtenção do custo unitário do EPC.

Referente ao consumo elétrico os valores de kWh, para uso dos equipamentos, foram calculados com base no preço aplicado na Paraíba, pela empresa de energia elétrica responsável pela distribuição no estado, a Energisa. O valor cobrado pelo kwh é equivalente a 0,56 reais, e, além disso, foi estimado um tempo de 15 minutos (0,4 horas), desde o início até à conclusão de cada análise. Dessa forma os cálculos foram realizados pela seguinte expressão:

Equação 14: $\text{Consumo elétrico} = (\text{Potência elétrica (kW)} / 1000 * 0,4) * 0,56$

Para obtenção dos preços de matéria-prima, como material para confecção do EPC e reagentes químicos, foi realizada uma pesquisa de mercado, considerando a média de preço dos produtos, garantindo padrão analítico e a qualidade dos materiais e reagentes dos principais fornecedores do país. Para os preços dos equipamentos se procedeu da mesma forma, porém diante da grande variedade e oferta do mercado, foi selecionado o preço de equipamentos de média performance, a fim de atender a demanda de

monitoramento do estado sem extrapolar a possibilidade de orçamentos reais que viabilizam as aquisições.

Em relação aos valores correspondentes aos custos com reagentes, foram consideradas as quantidades de reagentes para o preparo de 1L de solução e suas alíquotas utilizadas para análise de apenas uma amostra. Convertendo a quantidade de cada analito ao seu custo por grama ou por mililitro.

Para custeio total do método, foi considerada a quantidade total provável de amostras que serão analisadas por ano, afim de cumprir o acompanhamento semestral previsto por lei, pela Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021 (BRASIL, 2021), para monitoramento de pesticidas em água de rios e de abastecimento. Para isso foram levantados os principais rios do estado da Paraíba, presentes nas regiões monitoradas pela CAGEPA: Litoral, Brejo, Borborema e Espinharas.

Por fim, foi considerado um total de 3 amostras por rio para o monitoramento. Relativo às amostras de abastecimento de água, foi levantado o quantitativo de sistemas de abastecimento de água no estado, informação retirada do website da concessionária de água e esgoto. Foi considerada uma amostra por sistema de abastecimento. O somatório das amostras de rio e dos sistemas de abastecimento foi utilizado como o total de amostras por semestre, sendo o seu dobro, o quantitativo anual.

2.2 Pesquisa de mercado

A fim de comparar o custo da metodologia voltamétrica desenvolvida, foi realizada uma pesquisa de mercado (Bench Mark) dos valores cobrados para análise de carbendazim em água por laboratórios particulares. Foram pesquisados 17 laboratórios no Brasil, em estados como Pernambuco, São Paulo, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, etc. Destes laboratórios, sete responderam os e-mails retornando com os orçamentos das análises. Dos valores obtidos para análise de carbendazim em água (métodos não eletroquímicos, cromatográficos na grande maioria), se calculou uma média aritmética que foi adotada como preço de mercado para comparação com o custo da metodologia voltamétrica analisada.

2.3 Análise de Viabilidade Econômica

A análise de viabilidade econômica foi executada através do modelo de desconto de fluxo de caixa e as técnicas utilizadas foram Valor Presente Líquido, a Taxa Interna de Retorno, a Relação Custo Benefício e o Período de Payback Descontado.

Para a avaliação, foram analisados o investimento total a ser realizado na compra de todos os equipamentos, matérias-primas e mão de obra operacional, juntamente com o estudo da economia gerada ao se optar pela metodologia voltamétrica e refutar o serviço privado/ terceirizado de laboratórios particulares. Foi analisado um período de vinte anos após o investimento inicial realizando a análise de retorno financeiro positivo ou negativo em relação à adoção da nova metodologia voltamétrica.

2.4 Análise de Viabilidade Técnica e Ambiental

Para o estudo da viabilidade técnica, foram analisados os parâmetros pré-fixados para a execução da análise, bem como seu limite de detecção, avaliando a possibilidade de análise dentro dos limites determinados por lei. Além disso, observou-se aspectos de tempo de análise, grau de complexidade da marcha analítica e possibilidade de aplicação da metodologia para amostras *in loco*.

A análise de viabilidade ambiental do projeto foi efetuada a partir do comparativo do consumo de reagentes entre o método cromatográfico nº 631 da U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (USEPA, 2005), baseado na técnica de HPLC com detector de UV, e o consumo de reagentes pelo método voltamétrico proposto neste estudo. Os reagentes foram levantados a partir das etapas de preparação da amostra, extração do analito, análise química e a geração de resíduos pela metodologia aplicada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultado do Custeio do Método Voltamétrico

Para obter o custo total do método, primeiro foi levantado o custo relativo à confecção de um eletrodo de pasta de carbono artesanal (**Tabela 12**). O custo foi calculado com base no dimensionamento da seringa de 1 mL e seu volume total, sendo calculado posteriormente o volume ocupado pelo fio de cobre dentro da seringa (comprimento de 11,5 cm e Ø de 0,3 mm), considerando-se o resultado da diferença dos volumes o equivalente à pasta de carbono (25% pó de grafite, 75% óleo mineral).

Tabela 12: Custo do Eletrodo de Pasta de Carbono.

Item	Quantidade	Preço (R\$)	Custo Final (R\$)
Pó de grafite (g)	0,523	0,32/ g	0,17
Óleo Mineral (mL)	0,726	25,99/ 1 L	0,02
Fio de cobre (cm - 0,3mm x 1 m)	11,5	1,02 / m	1,02
Seringa (und - 1 mL sem agulha)	1	0,62/und	0,62
Tempo de confecção – MOD (min)	30	13,47 / hora	6,74
Total			R\$ 8,57

und = unidade; MOD = mão de obra

O custo para confecção do EPC obedece à ideia de vários autores acadêmicos, que se referem à sua produção como de baixo custo (ARDUINI et al., 2020; CHAUHAN, 2020; DU; XIE; WANG, 2021; HUSSAIN; KEÇILI, 2020; MAXIMIANO et al., 2018). Porém, não existem estudos com aprofundamento no seu custeio. De toda a forma, o valor encontrado é considerado muito pequeno em comparação aos custos de mercado de outros eletrodos, a exemplo de um eletrodo de carbono vítreo, eletrodo de gota pendente de mercúrio, eletrodo de diamante dopado com boro, chegando a ser menos que a décima parte do valor destes, como é possível observar na **Tabela 13**.

Tabela 13: Comparativo entre os preços de mercado de eletrodos comumente utilizados para aplicação da técnica voltamétrica e o custo de fabricação artesanal do EPC.

Eletrodo	Preço de Mercado
Eletrodo de Carbono Vítreo Ø 5 mm	R\$ 1.703,12
Eletrodo de Diamante Dopado com Boro	R\$ 2.347,22

Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio	R\$ 528,71
Eletrodo de Ouro Ø 3 mm	R\$ 1.751,22
Eletrodo de Prata	R\$ 1.238,14
Eletrodo de Pasta de Carbono	R\$ 8,57

Os custos relacionados com os reagentes químicos utilizados no método foram contabilizados separadamente afim de promover uma análise mais apurada e detalhada do seu custeio. O custo final relativo aos reagentes químicos segue na **Tabela 14**.

Tabela 14: Custos relacionados ao consumo de reagentes em uma análise da metodologia voltamétrica.

Item	Quantidade de reagente para 1 L de solução	Quantidade de Solução utilizada	Quantidade de Solute consumido	Preço do reagente (R\$)	Custo Final (R\$)
Água deionizada	-----	-----	-----	-----	CF
Soluções estoque de CAR ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	1,9119g	0,6 mL (curva analítica)	0,0015g	375,00 / 100g	0,0056
Ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	5,36 mL	0,3 mL	0,0016 mL	142,53 / L	0,0002
Ácido acético glacial ($2,3 \text{ mL L}^{-1}$)	2,3 mL / L	1,5 mL (tampão BR)	0,0035 mL	257,00 /L	0,0009
Ácido fosfórico ($2,7 \text{ mL L}^{-1}$)	2,7 mL / L	1,5 mL (tampão BR)	0,0041 mL	365,00 /L	0,0015
Ácido bórico (5 g L^{-1})	5g / L	1,5 mL (tampão BR)	0,0075g	326,00 /Kg	1,6300
NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)	3,9997 g	0,6 mL	0,0024g	115,00 / Kg	0,0003
Total	R\$ 1,64				

Uma vez que o princípio de custeio escolhido foi o variável, os custos fixos (CFs) não entram no cálculo de custeio (DE SOUZA et al., 2019; SEKARAN et al., 2018). Devido a isso o custo relativo à água deionizada foi desconsiderado do cálculo, uma vez que sua produção entra como CF do serviço, tendo em vista que a sua utilização é participativa para praticamente todas as análises químicas desenvolvidas em laboratório, especificamente para as análises voltamétricas e cromatográficas que requerem para as análises água pura, visto as análises alcançarem nível traço.

O custo relativo aos reagentes pode ser considerado excelente. Tal valor se deve à quantidade pequena de cada alíquota utilizada de solução por análise, uma vez que a cela eletroquímica tem volume total de 3mL, o qual é preenchido em maior parte pela

solução tampão e amostra a ser analisada (HANRAHAN et al., 2004; HUSSAIN; KEÇILI, 2020).

A **Tabela 15** traz os custos dos equipamentos utilizados para a realização da análise voltamétrica de pulso diferencial com uso de EPC artesanal.

Tabela 15: Custo de aquisição dos Equipamentos.

Item	Preço (R\$)	Investimento (R\$)	Depreciação a.a. (R\$)	Custo (R\$)
Potenciostato/Galvanostato	*6700	16.820,00	1.121,89	16.820,00
Microcomputador	2.519,21	2.519,21	251,92	2.519,21
Eletrodo Ag/AgCl (3,0 mol L ⁻¹ – KCl)	155,00	155,00	38,74	155,00
Fio de platina 99,99% Ø = 0,7mm C= 5cm	208,00	208,00	-----	208,00
Total				R\$ 19.702,21

*US\$

A depreciação dos equipamentos foi calculada com base no tempo de vida de cada equipamento, alocando a cada ano de funcionamento parte proporcional do seu custo de aquisição (BORNIA, 2010). Neste caso, os custos relacionados com a depreciação dos equipamentos foram divididos igualmente pela quantidade estimada de análises a serem realizadas pela CAGEPA. Essa relação de dependência gera uma variação do custo de acordo com a quantidade de amostras, isto é, quanto maior o número de amostras e de análises realizadas, menor o custo do método.

A estimativa da quantidade de amostras foi realizada em duas partes, a primeira para as amostras de água de rio e a segunda para amostras do sistema de abastecimento, ambas podem ser observadas nas **Tabelas 16 e 17**.

Tabela 16: Levantamento dos principais rios da Paraíba e aproximação do quantitativo de amostras para monitoramento de pesticidas do Estado da Paraíba.

Região	Rios monitorados no estado da Paraíba - CAGEPA	Principais Rios	Quantidade de Rios	Quantidade de Amostras
Litoral	Mangabeira	Rio Cuiá, Jaguaribe, Tambiá, Marés, Rio Paraíba	5	12
	Odilândia (Santa Rita)	Rios Gramame, Jaburu, Camaço, Mamuaba, Engenho Novo, Preto, Paroeira, Sol, Estivas, Pau-Brasil, Miriri, Tiriri, Caboco e Una	15	45
		Rios Mamanguape, da Volta, da Pitanga, Tiriri, do Barro Branco, do Forno e Seco	6	18
	Mamanguape	Rios Gramame*, Mamuaba*, Utinga, Pau-Brasil e Papocas	5	9
	Pedras de Fogo			
Brejo	Guarabira	Rios Mamanguape, Guarabira e Araçaji	3	9
	Alagoa Grande	Rios Mamanguape*, Agreste, Zumbi e Gurinhenzinho	4	9
	Sapé	Rios Miriri e Gurinhém	2	6
Borborema	Caiçaras	Rios Curimataú, Pirari e Pitomba	3	15
	Monteiro	Rio Monteiro	1	3
	Lagoa Seca	Riacho Marinho	1	3
	Areia	Araçagi, Manga do Frade, Bananeiras, Caiana e Riachão	5	15
Espinharas	Patos	Rio Espinharas	1	3
Total			51	147

*Rios repetidos por região. Tais repetições não foram contabilizados no número de amostras, pois geraria um excedente.

Fonte: Adaptação website CAGEPA (CAGEPA, 2009b).

Tabela 17: Quantitativo de sistemas de abastecimento no Estado da Paraíba.

Sistemas de Abastecimento	Quantidade
Estações Convencionais	58
Filtros russos	39
Estações compactas	5
Filtros lentos	3
Apenas desinfecção	62
Total	191

Fonte: (CAGEPA, 2009b).

Dessa forma, um número total de amostras foi estimado em 338 (semestralmente) e 676 (anualmente). Com este quantitativo foi calculado o custo final unitário de análise, como é possível observar na **Tabela 18**.

Tabela 18: Custeio do método voltamétrico para um total de 676 amostras.

Item	Custo – R\$	Custo Final – R\$
MP (unitária)	1,64	1,64
MOD técnica (unitária)	3,37	3,37
Depreciação equipamentos (a.a.)	1.412,55	2,09
Depreciação do EPC (unitário)	0,19	0,19
Consumo de Energia Elétrica (220 V - 180 W) - potenciostato/galvanostato	*0,072	0,03
Consumo de Energia Elétrica microcomputador 300 W	*0,12	0,01
Total		R\$ 7,33

MP = matéria prima; MOD = mão de obra; *kWh

O custo final unitário de análise foi calculado considerando apenas as 676 amostras anuais referentes ao monitoramento de pesticidas para o estado da Paraíba. A MOD foi calculada com base em 15 minutos para cada medida e o valor de depreciação total foi distribuída para as 676 amostras, resultando em um valor de R\$2,09.

Na literatura não foram encontrados estudos de custeio com direcionamento para análises químicas e tão pouco para metodologias voltamétricas. Dessa forma é impossível realizar alguma comparação prática do resultado encontrado pelo presente estudo. No entanto, o valor estimado de R\$ 7,33 corrobora com o que uma série de autores dizem, ou seja, as análises voltamétricas reduzem drasticamente os custos com análises quando comparadas a outras metodologias tradicionais como cromatografia e a espectroscopia (DU; XIE; WANG, 2021; HUSSAIN; KEÇILI, 2020; ILAGER et al., 2020; NOYROD et al., 2014a; SKOOG, D.A; WEST D.M. & HOLLER, 2006; TIAN et al., 2020; WONG et al., 2017; ZAHIRIFAR et al., 2019).

3.2 Estudo de Viabilidade Econômica

Para a análise de viabilidade econômica, inicialmente foi calculado o valor total de investimento a ser realizado para compra de materiais e insumos afim de viabilizar a execução das análises voltamétricas. Os dados do levantamento se encontram na **Tabela 19**.

Tabela 19: Investimento total para adoção do projeto de monitoramento por método voltamétrico.

Itens para Investimento	Valor – R\$
Soluções estoque de CAR (10^{-2} mol L ⁻¹)	375,00
Ácido sulfúrico (0,1 mol L ⁻¹)	142,53
Ácido acético glacial (2,3 mL L ⁻¹)	257,00
Ácido fosfórico (2,7 mL L ⁻¹)	365,00
Ácido bórico (5,0 g L ⁻¹)	326,00
Hidróxido de sódio (0,1 mol L ⁻¹)	115,00
Potenciostato/galvanostato	16.820,00
Microcomputador	2.519,21
Eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L ⁻¹ – KCl)	155,00
Fio de platina (99,99% 0,7mm x 5cm)	208,00
Pó de grafite	320,00
Óleo Mineral	25,99
Fio de cobre (0,3mm x 1 m)	1,02
Seringa (1 mL sem agulha)	0,62
Total	R\$ 21.630,37

Foi calculado o custo total das análises para o quantitativo anual de amostras, onde o cálculo foi realizado a partir do custo unitário de análise encontrado na **Tabela 6**.

Paralelo a isso, realizou-se uma pesquisa com os principais laboratórios do Brasil, prestadores de serviços na área agrícola e ambiental, a fim de estabelecer o preço médio de mercado cobrado para as análises de detecção e determinação do pesticida carbendazim em amostras de água. Tais dados podem ser observados através da **Tabela 20**.

Tabela 20: Levantamento dos preços de mercado para contratação de análise de carbendazim em água.

Laboratório	Localização	Método	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	PA (R\$)
ITEP	Recife-PE	MMEM-C18	0,02	500,00
TECPAR	Cidade Industrial de Curitiba- PR	CLAE/EM/EM	1,00	310,00
HIDROLABOR	Sorocaba - SP	CLAE/EM/EM	2,00	180,00
LARP-UFSM	Santa Maria - RS	CLAE/EM/EM	1,5	400,00
CQA (Centro de Qualidade Analítica)	Campinas -SP	CLAE-SID/EM/EM (EPA 538 - rev. 1.0 – 2009)	1	750,00

Intertek JLA	Ipojuca -PE	CLAE – UV/VIS (Método 631 da EPA/USA)	25	380,00
Laboratório de Ecologia dos Agroquímicos - Instituto Biológico	Governo de SP	CLAE – UV/VIS (Método 631 da EPA/USA)	10	400,00
Média			5,79	R\$ 417,14

LQ = limite de quantificação do método; PA = preço por amostra; MMEM-C18 = Método multirresíduos com extração em membrana C18; CLAE/EM/EM = Cromatografia a líquido de compostos semivoláteis acoplada à espectrometria de massas em série (sequencial); CL-SID/EM/EM = Cromatografia a líquido com sistema de injeção direta acoplada à espectrometria de massa em tandem; HPLC – UV/VIS = Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta/visível.

Com a média dos preços, foram calculados os custos relativos à contratação do serviço de análise particular para as 676 amostras a serem analisadas por ano. Posteriormente, estes valores foram comparados com os obtidos para os custos da metodologia voltamétrica como segue na **Tabela 21**.

Tabela 21: Planilha comparativa de custos semestral e anual para análise de CAR usando um método voltamétrico e análise particular em laboratórios terceirizados

Número de amostras	CUMV (R\$)	CTMV (R\$)	CTLTP (R\$)
338	9,42	3.183,96	140.993,32
676	7,33	4.955,08	281.986,64

CUMV = Custo unitário pelo método voltamétrico; CTMV = Custo total pelo método voltamétrico; CTLTP = Custo total pelos laboratórios particulares.

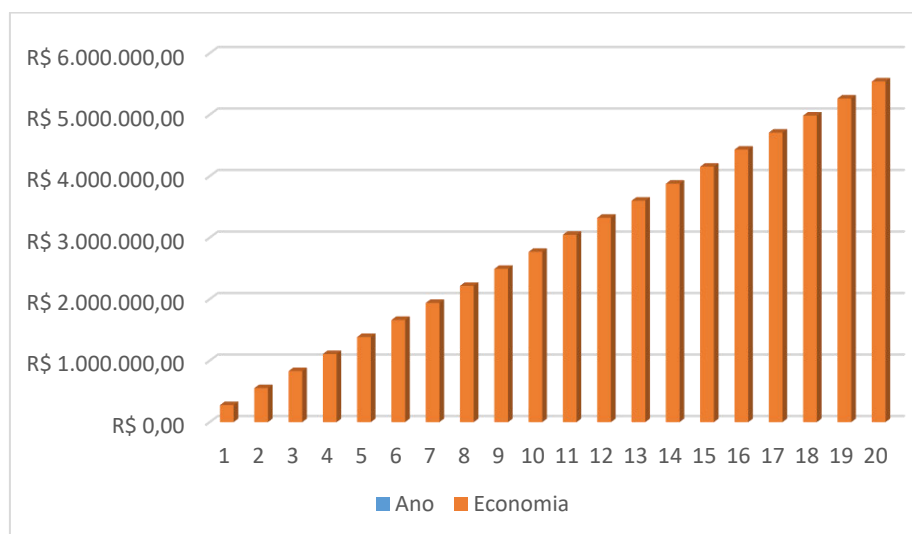
Conforme observa-se na **Tabela 21**, os custos da metodologia voltamétrica são 44,3 vezes menores, ou seja, 2,26% do valor do custo de contratação de laboratórios particulares, significando uma redução de custos de 97,74% no monitoramento de pesticidas. À luz dos resultados, pode-se ainda dizer que a economia gerada por ano ao se optar pela metodologia voltamétrica é de R\$ 277.031,56.

A projeção da economia acumulada ao longo de 20 anos investindo na metodologia voltamétrica proposta, é exposta na **Gráfico 1**, apresentado na página seguinte.

A análise do gráfico fornece elementos que nos convidam a refletir que desde o ano número 1, logo após o investimento, já há uma economia significativa dos custos relacionados ao monitoramento do pesticida carbendazim. No ano de número 4 a

economia já ultrapassa R\$1.000.000,00, e no ano de número 20, o valor economizado ultrapassa os R\$5.500.000,00, alcançando o valor de R\$5.540.631,20.

Gráfico 1: Economia acumulado durante 20 anos ao se optar pelo método voltamétrico.



Os valores expostos no gráfico comprovam o grande potencial de técnicas inovadoras e alternativas como a voltametria. Além disso, o valor economizado por ano tem grande importância para o setor socioeconômico, ambiental e principalmente para a saúde e o bem-estar da população, podendo ser redirecionado pelo governo estadual e investido em políticas de saneamento básico, programas de moradia, etc.

As análises de fluxo de caixa, TIR, VPL e Período de Payback foram realizadas a partir dos valores da economia realizada ao longo de 20 anos e os resultados são apresentados na **Tabela 22**. A taxa mínima de atratividade (TMA) adotada, considerou um rendimento de 1% ao mês, ou seja, de 12% ao ano. Essa TMA é considerada razoável, uma vez que está acima da inflação anual (FURTADO et al., 2021; SANTOS; RIBEIRO; BARBOSA, 2016).

No primeiro ano após o investimento, obtém-se uma VPL positiva de R\$ 228.087,59, o que demonstra que o projeto é economicamente viável desde o seu primeiro ano de implementação, gerando riqueza. Resultados semelhantes foram obtidos por pesquisadores que projetaram um projeto sustentável envolvendo a reciclagem de módulos fotovoltaicos de silício monocristalino em fim de vida (LIM et al., 2022).

Também no primeiro ano, se observa uma TIR cerca de 100 vezes maior que a TMA fixada para os cálculos, indicando que o projeto possui uma atratividade econômica

elevada, ou seja, não sendo apenas viável, mas também possui grande potencial de geração de lucro.

Tabela 2216: Estudo de viabilidade econômica contendo fluxo de caixa simples e descontado, TIR, VPL e Período de Payback.

Ano	Fluxo de Caixa Final (R\$)	Investimento (R\$)	Fluxo de Caixa Acumulado (R\$)	Fluxo de caixa Descontado (R\$)	Fluxo de caixa descontado acumulado (R\$)
0	-21.630,37	-21.630,37	-21.630,37	-21.630,37	-21.630,37
1	279.684,11	-----	258.053,74	249.717,96	228.087,59
2	279.684,11	-----	537.737,85	222.962,46	451.050,05
3	279.684,11	-----	817.421,96	199.073,63	650.123,68
4	279.684,11	-----	1.097.106,07	177.744,31	827.867,99
5	279.684,11	-----	1.376.790,18	158.700,28	986.568,27
6	279.684,11	-----	1.656.474,29	141.696,67	1.128.264,94
7	279.684,11	-----	1.936.158,40	126.514,89	1.254.779,83
8	279.684,11	-----	2.215.842,51	112.959,72	1.367.739,55
9	279.684,11	-----	2.495.526,62	100.856,89	1.468.596,44
10	279.684,11	-----	2.775.210,73	90.050,80	1.558.647,24
11	279.684,11	-----	3.054.894,84	80.402,50	1.639.049,74
12	279.684,11	-----	3.334.578,95	71.787,95	1.710.837,69
13	279.684,11	-----	3.614.263,06	64.096,38	1.774.934,07
14	279.684,11	-----	3.893.947,17	57.228,91	1.832.162,98
15	279.684,11	-----	4.173.631,28	51.097,24	1.883.260,22
16	279.684,11	-----	4.453.315,39	45.622,54	1.928.882,76
17	279.684,11	-----	4.732.999,50	40.734,41	1.969.617,17
18	279.684,11	-----	5.012.683,61	36.370,00	2.005.987,17
19	279.684,11	-----	5.292.367,72	32.473,22	2.038.460,39
20	279.684,11	-----	5.572.051,83	28.993,95	2.067.454,34
VPL 1 ano	R\$ 228.087,59	Payback simples			
VPL 10 anos	R\$ 1.558.647,24	Ano	Mês	Dia	Relação de Custo- Benefício
VPL 20 anos	R\$ 2.067.454,34	0,83	10	3	12,81
TIR 1 ano	1193,02%	Payback descontado			
TIR 10 anos	1293,02%	Ano	Mês	Dia	TMA
TIR 20 anos	1293,02%	0,87	10	18	12%

A viabilidade econômica e o potencial de geração de lucro do projeto ficam ainda mais evidentes ao se observar a sua relação de custo-benefício. Foi obtido um valor de 12,81, corroborando ainda mais para a geração de riqueza através do investimento no projeto.

Além disso, o período de payback é considerado curto por ser menor que 1 ano. Ao se optar pela técnica voltamétrica e realizar o investimento no projeto, os retornos, ou seja, a receita, em 10 meses e 18 dias (payback descontado) é igual ao valor do desembolso inicial. Após este período, o projeto já é suficiente para gerar lucros para a empresa, que podem ser convertidos em melhorias ou simplesmente em lucro.

O projeto também deve ser considerado atrativo do ponto de vista do desenvolvimento sustentável se considerarmos os benefícios que proporcionam ao meio social e ambiental. A técnica voltamétrica adotada neste cenário, viabiliza o monitoramento do pesticida carbendazim por um custo extremamente reduzido, por meio de uma técnica que gera menos impactos ao Meio Ambiente, como redução de consumo de substâncias químicas, eliminação de solventes orgânicos, gerando menos resíduos a serem tratados ou dispostos no meio-ambiente (NOYROD et al., 2014b), além de economizar significativamente o dinheiro público.

O resultado positivo da viabilidade econômica e estudo financeiro de novas técnicas também é observado em outros trabalhos como os de Contreras et. al, Saha e Gupta, Furtado et. al, Meng et. al, Ahmad e Zhang (SAHA; KUMAR GUPTA, 2018; AHMAD; ZHANG, 2021; CONTRERAS et al., 2021; FURTADO et al., 2021; MENG et al., 2021), que buscaram alternativas viáveis e sustentáveis na substituição de métodos e materiais prejudiciais, ou pouco benéficos, ao Meio Ambiente. Na maior parte dos trabalhos, foi provado que o benefício econômico está atrelado ao ambiental.

3.3 Estudo de Viabilidade Técnica

Os dados principais do método voltamétrico desenvolvido para determinação do pesticida carbendazim em água por voltametria de pulso diferencial, encontram-se na **Tabela 22**.

Tabela 17: Dados da metodologia voltamétrica proposta para implementação na Companhia de Água e Esgoto do Estado da Paraíba.

Características operacionais	Descrição
Eletrodo de trabalho	Eletrodo de Pasta de Carbono
Eletrodo de referência	Eletrodo de prata cloreto de prata
Eletrodo auxiliar	Fio de platina
Capacidade da célula eletroquímica (mL)	3,0
Eletrólito de suporte/concentração (mol L ⁻¹)	Ácido sulfúrico / 0,1
Técnica de Pulso	Pulso diferencial
Amplitude de pulso (mV)	50
Tempo de modulação (ms)	5
Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	10
Limite de detecção (µg L ⁻¹)	74, 9
Limite de Quantificação (µg L ⁻¹)	249,42

Fonte: Adaptado de LIMA, 2022.

A aplicação prática do método em amostras de água bruta e tratada demonstrou simplicidade e rapidez das análises. A confecção do eletrodo de pasta carbono no próprio laboratório de análise, constituiu por fim uma enorme vantagem para o método, devido ao baixo custo e à sua versatilidade (LIMA, 2022).

Ainda, o procedimento desenvolvido não requer qualquer tipo de preparação prévia das amostras, o que significa que há viabilidade para análises *in loco* (possuindo equipamento portátil), além das de laboratório. Não demanda de mão de obra especializada, devido à facilidade de operação dos aparelhos e das etapas de execução do método (LIMA, 2022).

O Limite de detecção obtido pelo método ficou abaixo do limite para presença de carbendazim em águas, fixado pela Portaria nº 888 de 04 de maio de 2021, no valor de 120 µg L⁻¹. O que reforça a possibilidade de sua aplicação prática no monitoramento através da detecção de carbendazim em água tratada e águas de rio.

As únicas desvantagens do método proposto residem no LQ, que em comparação com os métodos cromatográficos fornecidos pelo mercado, vide **Tabela 19**, fica acima de nível competitivo e incapaz de quantificar o carbendazim em concentrações abaixo do limite de quantificação.

3.4 Estudo de Viabilidade Ambiental

A fim de reunir as informações sobre os reagentes e quantidades utilizadas na análise cromatográfica (USEPA, 2005) mais tradicional para determinação do

carbendazim em água, foi construída a **Tabela 23**. Também foi inserido na tabela os dados referentes ao tempo médio levado na execução de cada etapa do método.

Tabela 18: Reagentes e suas respectivas quantidades utilizados no Método 631 U.S. EPA - Determinação de CAR em água via HPLC com detecção UV.

Reagente	Quantidade	Etapa	Tempo médio
Amostra	150 mL	-----	-----
Solução de Ácido sulfúrico 50% (v/v)	2 mL	Acidificação da amostra.	16 a 24 horas
NaOH 40% (m/v)	1,0 a 1,5 mL	Correção de pH para 6/8	5 minutos
Cloreto de metileno	180 mL	Extração do analito	36 minutos
Sulfato de sódio anidro	130,50g	Secagem do extrato	35 minutos
Cloreto de metileno	31 mL	Secagem do extrato	
Metanol	72 mL	Reconcentração do extrato / Rinsagem da coluna de secagem / complemento de volume de extrato/ preparo da solução padrão	25 minutos
10 mL de Solução padrão estoque de CAR	0,0100g	Construção da curva de calibração	45 minutos
Acetona e Hexano	-----	Lavagem de vidrarias	-----

Fonte: Adaptação (USEPA, 2005).

Para fins comparativos, os reagentes e suas respectivas quantidades utilizados no método voltamétrico proposto foram apresentados na **Tabela 14**. O método voltamétrico por pulso diferencial e EPC, utiliza 6 reagentes diferentes, em que o maior volume utilizado das substâncias não ultrapassa 1,5 ml, formando um contraste imenso com o método HPLC apresentado, que chega a utilizar volumes de 180mL de cloreto de metileno em uma única etapa do método.

Enquanto que a técnica voltamétrica é realizada em cerca de 45 minutos por análise, na técnica cromatográfica em questão, o tempo de análise fica em torno de 26,43 horas, ou seja, equivalente a aproximadamente 1 (um) dia, 2 horas e 26 minutos.

Além disso, os reagentes envolvidos na análise cromatográfica são em sua grande maioria solventes orgânicos, de alto potencial poluidor, de efeito carcinogênico e mutagênico, como o cloreto de metileno, podendo ser danosos a órgãos específicos, ao

feto em casos de gravidez, como metanol, acetona e hexano (IFA, 2022a, 2022b, 2022c, 2022d).

A quantidade de reagentes utilizada nos métodos também é bastante discrepante, principalmente comparando os reagentes que ambas metodologias possuem em comum: ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e carbendazim. O **Gráfico 2** traz o comparativo das quantidades de H_2SO_4 utilizadas por análise, e nos períodos de 1, 5, 10, 15 e 20 anos. Os **Gráficos 3 e 4** seguem o mesmo modelo para o NaOH e o CAR usado nos métodos.

Gráfico 2: Comparativo entre as quantidades de H_2SO_4 (mL) utilizada no método voltamétrico (MV) e no método cromatográfico (MC), por análise e no período de 1, 5, 10, 15 e 20 anos.

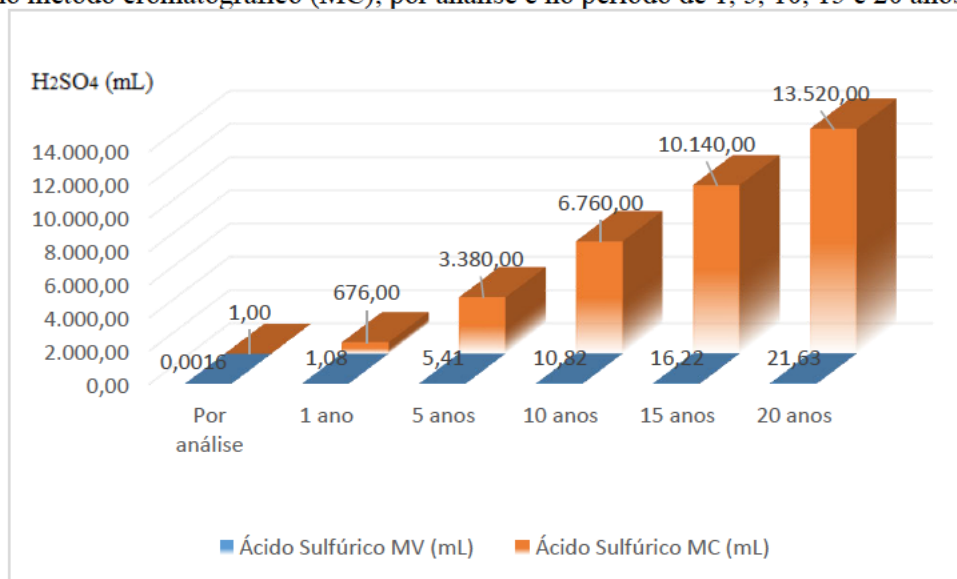


Gráfico 3: Comparativo entre as quantidades de NaOH (g) utilizada no método voltamétrico (MV) e no método cromatográfico (MC), por análise e no período de 1, 5, 10, 15 e 20 anos.

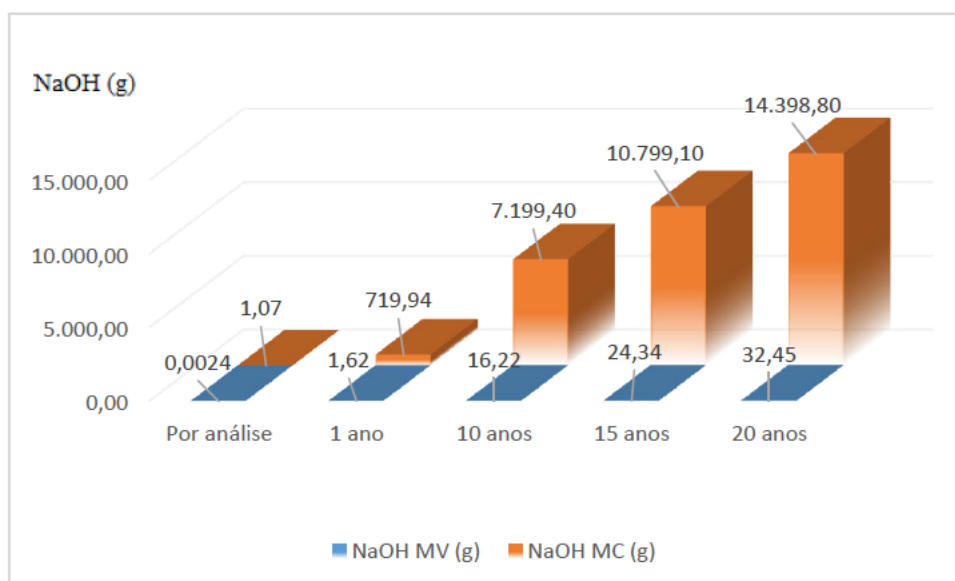
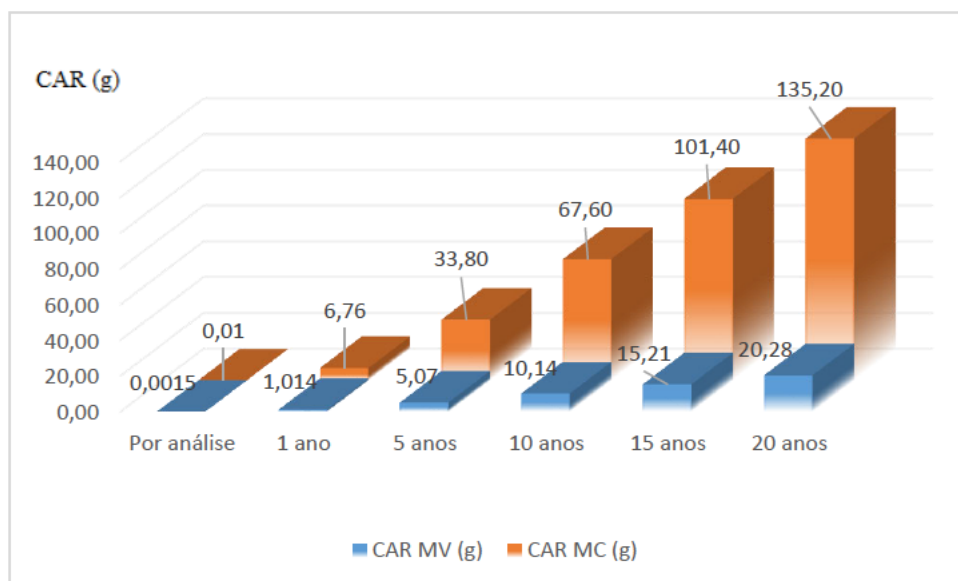


Gráfico 4: Comparativo entre as quantidades de CAR (g) utilizada no método voltamétrico (MV) e no método cromatográfico (MC), por análise e no período de 1, 5, 10, 15 e 20 anos.



Os gráficos demonstram mais uma vantagem do método voltamétrico sobre o método cromatográfico: a economia a curto, médio e longo prazo dos reagentes envolvidos na análise de carbendazim. Comprova-se, assim, a viabilidade ambiental do método voltamétrico, que em 20 anos reduz em 99,84%, 99,77% e 85,00% o consumo de H_2SO_4 , NaOH e CAR, respectivamente.

Junto a isso, o método voltamétrico extingue completamente o uso dos solventes utilizados pela metodologia cromatográfica. O que significa uma redução de 100% do consumo e disposição no Meio Ambiente de cloreto de metileno, metanol, acetona e hexano, extinguindo também o uso de sulfato de sódio anidro. A **Tabela 24** traz os dados da quantidade destes reagentes que deixam de ser utilizadas ao se optar pela metodologia voltamétrica para determinação de CAR.

Tabela 19: Quantidades dos reagentes cloreto de metileno, metanol, acetona, hexano e sulfato de sódio não consumidas pela adoção do método voltamétrico. Períodos adotados: por análise, em 1, 5, 10, 15 e 20 anos.

Reagente	Quantidade por análise	1 ano	5 anos	10 anos	15 anos	20 anos
Cloreto de metileno	211 mL	142,64 L	713,18 L	1.426,36 L	2.139,54 L	2.852,72 L
Sulfato de sódio anidro	130,5 g	88,22 kg	441,09 kg	882,18 kg	1.323,27 kg	1.764,36 kg
Metanol	72 mL	48,67 L	243,36 L	486,72 L	730,080 L	973,40 L
Acetona / Hexano	30 mL	20,28 L	101,40 L	202,80 L	304,20 L	405,60 L

As altas quantidades dos reagentes apresentadas acima, se devem ao fato de que a cromatografia líquida utiliza em sua maioria grandes quantidades de solvente (YABRÉ et al., 2018) nas etapas de extração, durante preparo de amostra pré-injeção, lavagem, preparo de vidrarias e como eluentes utilizados nas colunas cromatográficas. Assim, uma quantidade de 4.231,72 litros de solventes orgânicos, potenciais poluidores do meio-ambiente e tóxicos à saúde humana e animal, deixam de ser utilizados.

Compostos químicos como os supracitados, quando dispostos no meio-ambiente sem tratamento, causam desequilíbrios como contaminação de águas superficiais e subterrâneas, deterioração e diminuição de paisagem natural ou alteração da qualidade estética da natureza, diminuição da oferta de água potável, eutrofização de corpos hídricos, morte e alteração da biota aquática, impactando também a biota terrestre e outros equilíbrios ecossistêmicos (HAMMES, 2002).

Afim de comprovar ainda mais a sustentabilidade do método voltamétrico, a **Tabela 25** traz a quantidade dos outros reagentes envolvidos na análise das amostras:

Tabela 20: Quantidades dos reagentes ácido acético glacial, ácido fosfórico e ácido bórico consumidas pela aplicação do método voltamétrico. Períodos adotados: por análise, em 1, 5, 10, 15 e 20 anos.

Reagente	Quantidade por análise	1 ano	5 anos	10 anos	15 anos	20 anos
Ácido acético glacial	0,0035	2,366 mL	11,83 mL	23,66 mL	35,49 mL	47,32 mL
Ácido fosfórico	0,0041	2,7716 mL	13,858 mL	27,72 mL	41,57 mL	55,43 mL
Ácido bórico	0,0075	5,07 g	25,35 g	50,7 g	76,05 g	101,40 g

As quantidades em 20 anos exibidas acima, não ultrapassam a quantidade de 100 mL para os reagentes líquidos, alcançando o maior número de 101,40g para o reagente sólido, ácido bórico. Valores louváveis no âmbito ambiental por reduzirem consideravelmente a contaminação, e consequentemente a poluição, de matrizes ambientais pelo descarte de seus resíduos, auxiliando na manutenção dos equilíbrios ecossistêmicos e reduzindo impactos ambientais contaminação de corpos hídricos, morte e alteração da biota aquática e terrestre, além de conservar a estética das paisagens naturais.

4. CONCLUSÃO

A metodologia voltamétrica de pulso diferencial aliada ao eletrodo de pasta de carbono artesanal, para monitoramento do pesticida carbendazim em água potável e água bruta, foi avaliada em detrimento da sua viabilidade econômica, técnica e ambiental. A viabilidade econômica foi analisada com base no modelo de fluxo de caixa, com o auxílio das ferramentas de Valor Presente Líquido, Taxa Interna de Retorno, Relação Custo Benefício e o Período de Payback Descontado.

O método demonstrou possuir excelente viabilidade econômica, com resultados notórios em menos de um ano. Seu preço por amostra analisada foi fixado em R\$ 7,33, valor 98,24% menor que a média dos preços praticada pelo mercado. Além disso foi verificada economia de quantias consideráveis desde o primeiro ano de implantação do método, equivalentes a R\$ 279.684,11 para o primeiro ano, e R\$ 5.590.081,20 em um período de 20 anos. O método demonstrou ser uma opção superior no âmbito de prestação de serviço em comparação aos métodos cromatográficos tradicionais, por poder exercer um preço de mercado competitivo e abaixo da média de mercado, gerando não apenas economia, mas também receita para as empresas e órgãos de monitoramento ambiental que se dispuserem a oferecer a análise como serviço particular.

A viabilidade técnica foi analisada por meio dos parâmetros técnicos fixados pelo método, comprovando a rapidez de execução das análises (com duração de 15 a 45 minutos) a possibilidade de análise de detecção do pesticida *in loco* e principalmente, abaixo dos limites fixados pela legislação vigente, com LD de 74,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. As únicas desvantagens encontradas consistem no LQ do método, por estar acima da média competitiva de mercado, impossibilitando a quantificação de carbendazim em valores inferiores ao LQ obtido.

A viabilidade ambiental foi analisada através de estudo comparativo entre a metrologia voltamétrica de pulso diferencial e técnica cromatográfica consagrada. O método por não precisar de etapas de pré-tratamento e tão pouco de pré-concentração de amostras, além das baixas quantidades praticadas de reagentes, apresentou um alto nível de sustentabilidade, eliminando o consumo de 2.852,72 L de cloreto de metileno, 973,40 L de metanol e 405,60 L de hexano/acetona em um período de 20 anos. O método também reduz massivamente a quantidade de reagentes químicos como H_2SO_4 , NaOH e CAR, reduzindo seus consumos em 99,84%, 99,77% e 85,00%, respectivamente. Provando-se

assim, um método viável e inovador do ponto de vista ambiental, além de extremamente vantajoso do ponto de vista econômico e técnico.

Os resultados obtidos evidenciam estudos futuros promissores envolvendo eletrodos de pasta de carbono modificados, visando limites de detecção ainda menores para a determinação de CAR em alimentos, em águas superficiais, subterrâneas e, conseqüentemente, em águas destinadas ao consumo humano. Além da possibilidade de novos estudos a fim de criar um método multirresíduo, capaz de analisar 2 ou mais pesticidas na mesma análise, otimizando ainda mais os custos, o tempo de trabalho e os insumos utilizados em análise.

5. REFERÊNCIAS

- AHMAD, T.; ZHANG, D. Renewable energy integration/techno-economic feasibility analysis, cost/benefit impact on islanded and grid-connected operations: A case study. **Renewable Energy**, v. 180, p. 83–108, 2021.
- AMRA, S. et al. Nanostructured Modified Carbon Paste Electrode as Voltammetric Sensor for Isoproturon Trace Analysis in Water. **Electroanalysis**, v. 32, n. 6, p. 1346–1353, 2020.
- ANVISA. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/agrotoxicos>>. Acesso em: 29 maio. 2022.
- ARDUINI, F. et al. Carbon black as an outstanding and affordable nanomaterial for electrochemical (bio)sensor design. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 156, n. November 2019, p. 112033, 2020.
- BALUCHOVÁ, S. et al. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1077, p. 30–66, 2019.
- BARINOVA, G. M.; GAEVA, D. V.; KRASNOV, E. V. Hazardous Chemicals and Air, Water, and Soil Pollution and Contamination. p. 255–266, 2020.
- BORNIA, C. A. **Análise gerencial de custos: aplicação em empresas modernas**. 3ª ed. São Paulo, SP.: Grupo GEN, 2010.
- CAGEPA. **Dados sobre tratamento de água e sistemas de abastecimento**. Disponível em: <<https://www.cagepa.pb.gov.br/outras-informacoes/abastecimento-de-agua/tratamento/>>. Acesso em: 2 jun. 2022.
- CASTRO, M. BdF visita comunidades onde famílias adoecem. **Brasil de Fato**, 2022.
- CHAUHAN, C. Contemporary voltammetric techniques and its application to pesticide analysis: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, n. Part 2, p. 3231–3240, 2020.
- CONTRERAS, F. et al. Financial assessment of an in-farm remediation system for the reuse of agro-wastewater with pesticides. **Agricultural Water Management**, v. 256, n. May, p. 107087, 2021.
- DE SOUZA, J. C. et al. Métodos de custeio: seleção e aplicação em uma empresa do setor metalomecânico. **Exacta**, v. 17, n. 4, p. 344–361, 2019.
- DU, H.; XIE, Y.; WANG, J. Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 135, p. 116178, 2021.
- DUARTE, E. H. et al. Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole). **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 166–175, 2018.

FURTADO, C. G. DE M. et al. Análise de Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental da Implantação de Sistemas Fotovoltaicos em Prédios Públicos de Sobral-CE. **Revista Brasileira de Energia Solar**, v. XII, p. 79–86, 2021.

G1. **Apreensão de agrotóxicos contrabandeados aumenta 80% no país em 2022.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2022/04/20/apreensao-de-agrotoxicos-aumenta-80percent-no-pais-metade-dos-casos-foi-registrado-em-sc-e-pr.ghml>>. Acesso em: 29 maio. 2022.

GORLA, F. A. et al. Electrochemical study for the simultaneous determination of phenolic compounds and emerging pollutant using an electroanalytical sensing system based on carbon nanotubes/surfactant and multivariate approach in the optimization. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 65–75, 2016.

HAMMES, V.S. Erosão, um indicador de impacto ambiental. In: HAMMES, V.S. (Org.). Educação ambiental para o desenvolvimento sustentável. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002. v.4. p. 40-43.

HANRAHAN, G. et al. Electrochemical sensors for environmental monitoring : design , development and applications. **Journal Of Environmental Monitoring**, v. 6, n. 8, p. 657–664, 2004.

HUSSAIN, C. M.; KEÇILI, R. Electrochemical techniques for environmental analysis. **Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants**, p. 199–222, 2020.

IBGE. **Censo Demográfico**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pb/cruz-do-espírito-santo/panorama>>. Acesso em: 26 nov. 2021.

IFA. **GESTIS Substance Database - Methanol**. Disponível em: <<https://gestis-database.dguv.de/data?name=011240>>. Acesso em: 7 jun. 2022a.

IFA. **GESTIS Substance Database - Acetone**. Disponível em: <<https://gestis-database.dguv.de/data?name=011230>>. Acesso em: 7 jun. 2022b.

IFA. **GESTIS Substance Database - Methylene chloride**. Disponível em: <<https://gestis-database.dguv.de/data?name=012630>>. Acesso em: 7 jun. 2022c.

IFA. **GESTIS Substance Database - Hexane**. Disponível em: <<https://gestis-database.dguv.de/data?name=510789>>. Acesso em: 7 jun. 2022d.

ILAGER, D. et al. Electrocatalytic detection of herbicide, amitrole at WO₃·0.33H₂O modified carbon paste electrode for environmental applications. **Science of the Total Environment**, v. 743, p. 140691, 2020.

LIM, M. S. W. et al. Experimental, economic and life cycle assessments of recycling end-of-life monocrystalline silicon photovoltaic modules. **Journal of Cleaner Production**, v. 340, n. January, p. 130796, 2022.

MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental Contamination by Heavy Metals. In: **Heavy Metals**. [s.l.] InTech, 2018. p. 115–133.

MAXIMIANO, E. M. et al. Modification of carbon paste electrodes with recrystallized zeolite for simultaneous quantification of thiram and carbendazim in food samples and an agricultural formulation. **Electrochimica Acta**, v. 259, p. 66–76, 2018.

MENG, F. et al. Bioethanol from autoclaved municipal solid waste: Assessment of environmental and financial viability under policy contexts. **Applied Energy**, v. 298, n. May, p. 117118, 2021.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NOYROD, P. et al. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 54–59, 2014a.

NOYROD, P. et al. The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor. **JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 719, p. 54–59, 2014b.

OUYANG, X. et al. Simultaneous determination of purine and pyrimidine bases in DNA using poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene composite film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 735, p. 51–56, 2014.

PACHECO, W. F. et al. Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

RAZZINO, C. A. et al. Sensitive determination of carbendazim in orange juice by electrode modified with hybrid material. **Food Chemistry**, v. 170, p. 360–365, 2015.

SAHA, J.; KUMAR GUPTA, S. The production and quantification of hydroxyl radicals at economically feasible tin-chloride modified graphite electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 3991–3998, 2018.

SANTOS, L. DE O.; RIBEIRO, W. F.; BARBOSA, S. A. ANÁLISE DA QUALIDADE DA ÁGUA DA CHUVA PARA USO EM CALDEIRAS INDUSTRIAIS. **Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente**, v. 5, n. 1, p. 163–172, 2016.

SEKARAN et al. Uso do custeio variável para análise de custo/volume/lucro: estudo de caso de uma instituição infantil. **Pakistan Research Journal of Management Sciences**, v. 7, n. 5, p. 1–2, 2018.

SINDVEG. **Proteção de Cultivos**. Disponível em: <<https://sindiveg.org.br/protecao-de-cultivos/>>. Acesso em: 1 jun. 2021.

SISAGUA. **Otimizado - Painel Controle Semestral - Tabela resultados completa. MicroStrategy**. Disponível em: <<http://ads.saude.gov.br/servlet/mstrWeb?src=mstrWeb.3140&evt=3140&hiddensections=header%2Cpath%2CdockTop%2CdockLeft%2Cfooter¤tViewMedia=1&visMode=0&documentID=BEBA98511EBD4A500000080EF55555A&Server=SRVBIPDF03&Port=0&Project=DMSISAGUA&>>. Acesso em: 29 maio. 2022.

SIVARANJANEE, R. et al. Electrochemical sensing system for the analysis of emerging contaminants in aquatic environment: A review. **Chemosphere**, v. 294, n. January, p. 133779, 2022.

SKOOG, D.A; WEST D.M. & HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8th. ed. USA: Saunders College, 2006.

SKRZYPCZYŃSKA, K.; KUŚMIEREK, K.; WIĄTKOWSKI, A. Carbon paste electrodes modified with various carbonaceous materials for the determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by differential pulse voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 8–15, 2016.

SNIS. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto de 2019**.

STOYTCHIEVA, M. et al. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of 2,4-Dichlorophenol by Laponite Modified Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, v. 33, n. 3, p. 695–704, 2021.

TIAN, Y. et al. High sensitive voltammetric sensor for nanomolarity vanillin detection in food samples via manganese dioxide nanowires hybridized electrode. **Microchemical Journal**, v. 157, n. February, p. 104885, 2020.

USEPA. **THE DETERMINATION OF BENOMYL AND CARBENDAZIM IN INDUSTRIAL AND MUNICIPAL WASTEWATER: METHOD 631**. Disponível em:

<https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?Lab=NERL&dirEntryID=31808>. Acesso em: 7 jun. 2022.

WONG, A. et al. An Overview of Pesticide Monitoring at Environmental Samples Using Carbon Nanotubes-Based Electrochemical Sensors. **C**, v. 3, n. 4, p. 8, 2017.

WONG, A. et al. Simultaneous determination of direct yellow 50, tryptophan, carbendazim, and caffeine in environmental and biological fluid samples using graphite pencil electrode modified with palladium nanoparticles. **Talanta**, v. 222, n. August 2020, 2021.

YABRÉ, M. et al. Greening reversed-phase liquid chromatography methods using alternative solvents for pharmaceutical analysis. **Molecules**, v. 23, n. 5, 2018.

ZAHIRIFAR, F. et al. Determination of Diazinon in fruit samples using electrochemical sensor based on carbon nanotubes modified carbon paste electrode. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 20, n. June, p. 101245, 2019.