



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EVELLIN ENNY SILVA BRUZACA

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO DE CARBONO
VÍTREO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO E NÁFION PARA
DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO IMIDACLOPRIDO EM AMOSTRAS
DE ÁGUA E MELÃO**

FORTALEZA

2018

EVELLIN ENNY SILVA BRUZACA

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO DE CARBONO VÍTREO
MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO E NÁFION PARA
DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO IMIDACLOPRIDO EM AMOSTRAS DE
ÁGUA E MELÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
Coorientadora: Dra. Camila Pinheiro Sousa.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- B91d Bruzaca, Evellin Enny Silva.
Desenvolvimento de um sensor eletroquímico de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e Náfion para determinação eletroanalítica do imidacloprido em amostras de água e melão / Evellin Enny Silva Bruzaca. – 2018.
86 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.
Coorientação: Profa. Dra. Camila Pinheiro Sousa.
1. Imidacloprido. 2. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. 3. Voltametria de onda quadrada. 4. Sensor eletroquímico. I. Título.
-
- CDD 540

EVELLIN ENNY SILVA BRUZACA

DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO DE CARBONO VÍTREO
MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO E NÁFION PARA
DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO IMIDACLOPRIDO EM AMOSTRAS DE
ÁGUA E MELÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 03/10/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Camila Pinheiro Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Elisane Longhinotti
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Othon Souto Campos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

A minha vó e a minha tia (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e a minha família, em especial aos meus pais, pelo amor incondicional e carinho indispensável.

Ao Professor Dr. Pedro de Lima Neto pela orientação e pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho no Grupo de Eletroquímica e Corrosão (GELCORR) da Universidade Federal do Ceará.

À Dra. Camila Pinheiro Sousa pela coorientação, dedicação, paciência e competência.

Ao Isaías Mourão, Rodolfo Dantas, à Abigail Castro e Nubiane Vieira pela amizade e companheirismo.

A todos os amigos do GELCORR.

Ao CNPq pela bolsa concedida e à UFC pelo suporte.

À Central Analítica da UFC pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Análise de Traços (LAT) da UFC pelas análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se um sensor eletroquímico de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (NTCPM) e Nafion[®] para a determinação eletroanalítica de imidacloprido (IMI) em amostras de melão e água de torneira, empregando a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ). A partir dos estudos realizados por voltametria cíclica (VC) e VOQ foi observado que o processo de redução do IMI é irreversível, cujo valor do coeficiente de transferência de carga (α) foi igual a 0,141. Sob condições otimizadas (tampão McIlvaine pH 6, 0,50% de Nafion[®], $E_{\text{cond.}} = -0,6$ V, $t_{\text{cond.}} = 180$ s, $f = 10$ s⁻¹, $a = 40$ mV e $\Delta E_s = 5$ mV), curvas de calibração foram construídas, apresentando linearidade na faixa de concentração de $1,99 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $1,77 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram iguais, respectivamente, a $3,74 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e $1,25 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. A repetibilidade e a precisão intermediária foram avaliadas e, em termos do desvio padrão relativo (DPR), os valores obtidos foram iguais a 4,38% e 4,16%, respectivamente. Para avaliar a exatidão da metodologia proposta, ensaios de recuperação em amostras de melão e água de torneira foram realizados e as taxas de recuperação obtidas foram comparadas com as taxas obtidas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As taxas médias de recuperação obtidas por VOQ para amostras de melão e água de torneira foram iguais a 97,0% e 93,7%, respectivamente. Já as taxas de recuperação obtidas por CLAE para as mesmas amostras foram iguais a 98,7% e 102,6%, respectivamente. Por meio de testes de significância, constatou-se que as taxas médias de recuperação para amostras de melão e água de torneira obtidas por VOQ são estatisticamente iguais às taxas médias obtidas por CLAE. Estudos da interferência de espécies inorgânicas e orgânicas na metodologia eletroanalítica proposta foram realizados. Esses estudos revelaram que as espécies analisadas não interferiram significativamente na resposta eletroquímica do IMI sobre o eletrodo modificado. Assim, a metodologia eletroanalítica proposta no presente trabalho é seletiva, sensível e precisa na determinação de IMI nas amostras analisadas e apresenta desempenho semelhante à metodologia padrão de determinação do IMI.

Palavras-chave: Imidacloprido. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Voltametria de onda quadrada. Sensor eletroquímico.

ABSTRACT

In this work, an electrochemical sensor of glass carbon modified with multiple wall carbon nanotubes (MTCPM) and Nafion[®] was developed for the determination of imidacloprid (IMI) in samples of melon and tap water using the technique of square wave voltammetry (SWV). From the studies carried out by cyclic voltammetry (CV) and SWV, it was observed that the process of IMI reduction is irreversible, with a load transfer coefficient (α) value equal to 0.141. Under optimized conditions (McIlvaine buffer pH 6, 0.50% Nafion[®], $E_{\text{cond}} = -0.6$ V, $t_{\text{cond.}} = 180$ s, $f = 10$ s⁻¹, $a = 40$ mV and $\Delta E_s = 5$ mV), calibration curves were constructed, presenting linearity in the concentration range of 1.99×10^{-7} mol L⁻¹ to 1.77×10^{-6} mol L⁻¹. The limits of detection (LD) and quantification (LQ) values were respectively 3.74×10^{-8} mol L⁻¹ and 1.25×10^{-7} mol L⁻¹. Repeatability and intermediate precision were evaluated and, in terms of relative standard deviation (RSD), the values obtained were 4.38% and 4.16%, respectively. To assess the accuracy of the proposed methodology, recovery trials on samples of melon and tap water were performed and the recovery rates obtained were compared with the rates obtained by high performance liquid chromatography (HPLC). The mean recovery rates obtained by VOQ for samples of melon and tap water were equal to 97.0% and 93.7%, respectively. The recovery rates obtained by HPLC for the same samples were 98.7% and 102.6%, respectively. By means of tests of significance, it was found that the average recovery rates for samples of melon and tap water obtained by VOQ are statistically equal to the average rates obtained by HPLC. Studies of the interference of inorganic and organic species in the proposed electroanalytical methodology were performed. These studies revealed that the species analyzed did not significantly interfere in the electrochemical response of IMI to the modified electrode. Thus, the electroanalytical methodology proposed in the present study is selective, sensitive and accurate in the determination of IMI in the analyzed samples and presents a performance similar to the standard methodology for determining IMI.

Key words: Imidacloprid. Multiple-walled carbon nanotubes. Square wave voltammetry. Electrochemical sensor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Consumo de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2016.....	18
Figura 2	– Distribuição das amostras de alimentos analisadas pelo PARA segundo a presença ou ausência de resíduos de agrotóxicos e o tipo de irregularidade.....	20
Figura 3	– Estruturas químicas dos inseticidas neonicotinoides e seus respectivos anos de introdução no mercado.....	24
Figura 4	– Estrutura química do imidacloprido.....	26
Figura 5	– Esquema de contaminação das abelhas por inseticidas neonicotinoides.....	26
Figura 6	– Voltamogramas cíclicos obtidos sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão BR pH 7 na ausência (linha pontilhada) e na presença (linha sólida) de $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	43
Figura 7	– Mecanismo para a reação de redução do IMI.....	44
Figura 8	– Voltamogramas de onda quadrada para IMI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidos sobre ECV liso, ECV/ <i>f</i> NTCPM e ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão BR pH 7. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	44
Figura 9	– Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para IMI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidos sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão BR pH 7. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	46
Figura 10	– Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para IMI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidos sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão BR pH 7 após condicionamento em $-0,6 \text{ V}$ por 180 s. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	46
Figura 11	– Imagens obtidas por MEV para o ECV modificado com <i>f</i> NTCPM (A) e <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} (B) com ampliações de 100000 x.....	48
Figura 12	– Gráfico de barras dos maiores valores de corrente em cada eletrólito de suporte obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI.	

Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180$ s.....	49
Figura 13 – Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão BR, Sørensen, McIlvaine e Fosfato em pH 6 sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$	50
Figura 14 – A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI em tampão McIlvaine em diferentes valores de pH. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Variação dos valores de E_p e I_p com o pH. Esses dados foram obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada da Figura 14A.....	51
Figura 15 – Estruturas da molécula de IMI em meio ácido (A), neutro (B) e alcalino (C).....	52
Figura 16 – Gráfico da %Nafion [®] vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados para IMI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão McIlvaine pH 6, com $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond.}} = 180$ s.....	53
Figura 17 – Componentes de corrente obtidas para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} . Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180$ s.....	54
Figura 18 – Gráfico de $E_{\text{cond.}}$ vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} , após condicionamento em diferentes valores de potencial por 180 s. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	55
Figura 19 – Gráfico de $t_{\text{cond.}}$ vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/ <i>f</i> NTCPM-Nafion _{0,5%} , após condicionamento em $-0,6 \text{ V}$ por	

diferentes tempos. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	56
Figura 20 – A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} em diferentes valores de frequência ($2 - 50 \text{ s}^{-1}$). Condições: $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Gráfico de f vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas da Figura 20A.....	57
Figura 21 – Gráfico de $\log f$ vs. E_{pc} obtido a partir dos voltamogramas da Figura 20A.....	58
Figura 22 – A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} em diferentes valores de amplitude de pulso ($10 - 80 \text{ mV}$). Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Gráfico de a vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada da Figura 22A.....	59
Figura 23 – A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} em diferentes valores de incremento de potencial ($1 - 5 \text{ mV}$). Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Gráfico de ΔE_s vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada da Figura 23A.....	60
Figura 24 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos após sucessivas adições padrão de IMI (com concentrações variando de $1,99 \times 10^{-7}$ a $1,77 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), registrados sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão McIlvaine pH 6. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. Inserção: Curva de calibração média obtida a partir dos valores de $[\text{IMI}]$ e I_{pc} dos voltamogramas registrados.....	62
Figura 25 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos nos ensaios de recuperação de IMI em melão, em meio de tampão McIlvaine pH 6, registrados em diferentes concentrações de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} . Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. Inserção: Curva de recuperação média obtida a partir dos valores de $[\text{IMI}]$	

e	I_{pc}	dos	voltamogramas	
registrados.....				68
Figura 26 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos nos ensaios de recuperação de IMI em meio de tampão McIlvaine pH 6 preparado com água de torneira, registrados em diferentes concentrações de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} . Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{cond.} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{cond.} = 180 \text{ s}$. Inserção: Curva de recuperação média obtida a partir dos valores de [IMI] e I_{pc} dos voltamogramas registrados.....				68
Figura 27 – Comparação entre as inclinações da curva de calibração obtida no eletrólito de suporte e a curva de calibração obtida nos ensaios de recuperação de IMI em amostras de melão, sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} . Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{cond.} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{cond.} = 180 \text{ s}$				72
Figura 28 – Comparação entre as inclinações da curva de calibração obtida no eletrólito de suporte e a curva de calibração obtida nos ensaios de recuperação de IMI em amostras de água de torneira, sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} . Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{cond.} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{cond.} = 180 \text{ s}$				72
Figura 29 – Estudo da interferência de espécies inorgânicas e orgânicas na resposta eletroquímica do IMI, obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados sobre ECV/fNTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão McIlvaine pH 6 na presença de $7,94 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI e $7,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos possíveis interferentes. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{cond.} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{cond.} = 180 \text{ s}$				73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Relação entre os limites máximos de resíduos de agrotóxicos permitidos em alimentos e água potável estabelecidos no Brasil e na União Europeia.....	21
Tabela 2	– Quadro comparativo dos LMRs para o IMI estabelecidos no Brasil e na Europa para algumas culturas.....	28
Tabela 3	– Lista de reagentes utilizados, com as respectivas fórmulas químicas, procedência e pureza.....	34
Tabela 4	– Valores de E_{pc} , I_{pc} e $\Delta E_{p/2}$ para ECV Liso, ECV/ γ NTCPM e ECV/ γ NTCPM-Nafion _{0,5%}	45
Tabela 5	– Valores de largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 22A.....	60
Tabela 6	– Parâmetros otimizados da técnica de VOQ para $4,76 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de IMI sobre ECV/ γ NTCPM-Nafion _{0,5%} em tampão McIlvaine pH 6.....	61
Tabela 7	– Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de IMI utilizando VOQ e CLAE.....	64
Tabela 8	– Comparação do desempenho do sensor proposto (ECV/ γ NTCPM-Nafion _{0,5%}) com outros sensores a base de nanotubos de carbono para determinação de IMI.....	65
Tabela 9	– Comparação do desempenho do sensor proposto (ECV/ γ NTCPM-Nafion _{0,5%}) com outras metodologias eletroanalíticas para determinação de IMI.....	66
Tabela 10	– Resultados obtidos nos ensaios de recuperação do IMI em melão e água de torneira utilizando VOQ e CLAE.....	69
Tabela 11	– Valores de LD e LQ calculados para as amostras de melão e água de torneira.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
BR	Britton-Robinson
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
DCC	Desordem do Colapso da Colônia
DP	Desvio Padrão
DP _a	Desvio Padrão do Intercepto
DP _b	Desvio Padrão da Inclinação
DPR	Desvio Padrão Relativo
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
EFS	Extração em Fase Sólida
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IC _a	Intervalo de Confiança do Intercepto
IC _b	Intervalo de Confiança da Inclinação
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços
INCA	Instituto Nacional do Câncer
IMI	Imidacloprido
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
LD	Limite de Detecção
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LQ	Limite de Quantificação
f _{NTCPM}	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas Funcionalizados
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTC	Nanotubos de Carbono
OGr	Óxido de Grafeno
ONU	Organização das Nações Unidas
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos de Alimentos
PIS	Programa de Integração Social
PL	Projeto de Lei

QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VOQ	Voltamtria de Onda Quadrada
VC	Voltamtria Cíclica
VMP	Valor Máximo Permitido
VPD	Voltamtria de Pulso Diferencial
VVL	Voltamtria de Varredura Linear

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Amplitude dos Pulsos de Potencial
α	Coefficiente de Transferência de Carga
$\Delta E_{p/2}$	Largura de meia altura
ΔE_s	Incremento de Potencial
$E_{\text{cond.}}$	Potencial de Condicionamento
E_p	Potencial de Pico
E_{pc}	Potencial de Pico Catódico
f	Frequência de Aplicação dos Pulsos de Potencial
I_b	Corrente Reserva (do inglês <i>backward current</i>)
I_f	Corrente Direta (do inglês <i>forward current</i>)
I_p	Corrente de Pico
I_{pc}	Corrente de Pico Catódico
I_t	Corrente Total
$t_{\text{cond.}}$	Tempo de Condicionamento
r	Coefficiente de Correlação
®	Marca Registrada
\$	Dólar
v	Velocidade de Varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Inseticidas neonicotinoides.....	22
1.2	Imidacloprido.....	25
2	OBJETIVOS.....	33
2.1	Objetivo geral.....	33
2.2	Objetivos específicos.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1	Reagentes e soluções.....	34
3.1.1	<i>Reagentes.....</i>	34
3.1.2	<i>Soluções.....</i>	35
3.1.2.1	<i>Solução estoque de imidacloprido.....</i>	35
3.1.2.2	<i>Solução tampão BR.....</i>	35
3.1.2.3	<i>Demais soluções tampão.....</i>	35
3.2	Instrumentação.....	36
3.3	Metodologia.....	37
3.3.1	<i>Preparação do eletrodo modificado.....</i>	37
3.3.1.1	<i>Pré-tratamento do eletrodo de carbono vítreo.....</i>	37
3.3.1.2	<i>Modificação do eletrodo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados.....</i>	37
3.3.2	<i>Voltametria cíclica.....</i>	38
3.3.3	<i>Voltametria de onda quadrada.....</i>	38
3.3.3.1	<i>Otimização dos parâmetros experimentais.....</i>	38
3.3.3.2	<i>Curvas de calibração.....</i>	39
3.3.3.3	<i>Ensaio de recuperação.....</i>	40
3.3.3.4	<i>Avaliação do efeito matriz.....</i>	40
3.3.3.5	<i>Estudo dos interferentes.....</i>	41
3.3.4	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência.....</i>	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1	Comportamento eletroquímico do imidacloprido.....	43
4.2	Caracterização eletroquímica das diferentes configurações eletródicas.....	44
4.3	Caracterização morfológica das diferentes configurações eletródicas.....	47

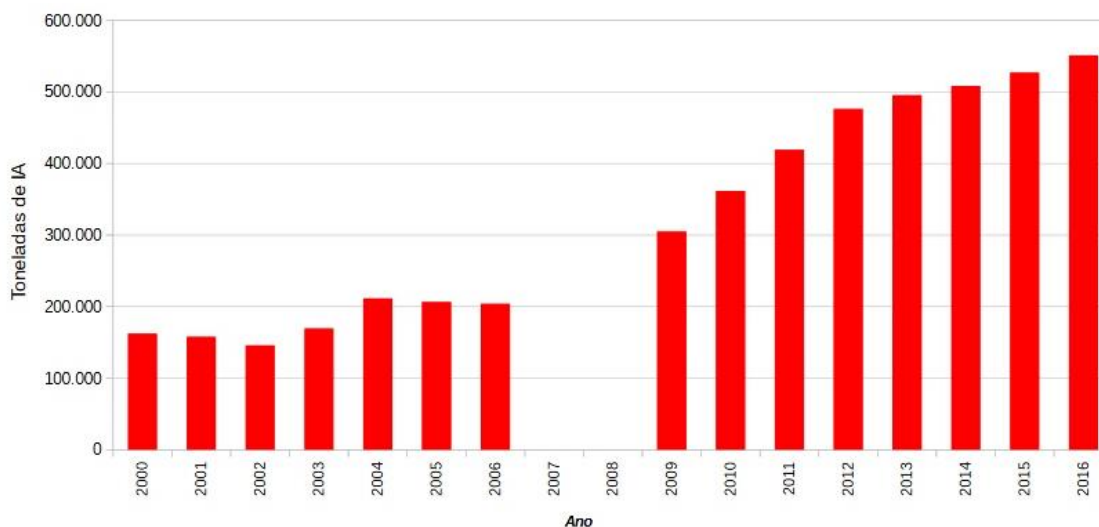
4.4	Otimização dos parâmetros experimentais.....	48
4.4.1	<i>Estudo do eletrólito de suporte e do pH.....</i>	48
4.4.2	<i>Influência da quantidade de Nafion®.....</i>	52
4.5	Estudo das componentes de corrente para o imidacloprido.....	53
4.6	Otimização dos parâmetros da VOQ.....	54
4.6.1	<i>Potencial e tempo de condicionamento.....</i>	54
4.6.2	<i>Frequência de aplicação dos pulsos de potencial.....</i>	56
4.6.3	<i>Amplitude dos pulsos de potencial.....</i>	58
4.6.4	<i>Incremento de potencial.....</i>	60
4.7	Curvas de calibração e figuras de mérito.....	61
4.8	Determinação de imidacloprido em amostras de água e melão.....	67
4.9	Avaliação do efeito matriz.....	71
4.10	Estudo dos interferentes.....	73
5	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Agrotóxicos, pesticidas e defensivos agrícolas são termos sinônimos utilizados para conceituar uma grande variedade de produtos utilizados, predominantemente, no combate às pragas agrícolas. O uso de grandes quantidades de agrotóxicos nas plantações (para prevenir ou combater pragas), visando assegurar maior produtividade, é decorrente do aumento da população mundial e da demanda crescente por alimentos (CALDAS; SOUZA, 2000). O Brasil ocupa atualmente uma posição de destaque na produção agrícola, que está voltada, principalmente, para a produção de bens primários para exportação. Esse modelo de produção está fortemente vinculado ao uso de agrotóxicos. Tal característica enquadra o Brasil como o maior consumidor mundial desses produtos desde 2008 (RIGOTTO; VASCONCELOS; ROCHA, 2014; FERREIRA, 2015). Em 2012 o país passou a ser o maior importador mundial de agrotóxicos devido à elevada taxa de expansão da produção de *commodities* agrícolas no período, especialmente de cana-de-açúcar (135%), soja (104%), milho (90%) e algodão (80%). Essas culturas consomem mais de 80% dos agrotóxicos comercializados no país (PELAEZ et al., 2016).

Segundo dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o consumo de agrotóxicos no Brasil é crescente desde 2009, Figura 1. Observa-se que o consumo total de agrotóxicos no Brasil saltou de cerca de 300 mil toneladas em 2009 para cerca de 500,5 mil toneladas no ano de 2016, o que representou um aumento de 66,8% em sete anos. Em 2010 o mercado nacional movimentou cerca de US\$ 7,3 bilhões e representou 19% do mercado global de agrotóxicos. Em 2011 houve um aumento de 16,3% das vendas, alcançando US\$ 8,5 bilhões. Os principais fatores que levam a esse cenário são: a extensa área de plantio, a imposição da Política da Revolução Verde e dos cultivos transgênicos, o aumento de pragas nas lavouras, dos créditos agrícolas subsidiados e da isenção de tributos fiscais. (CARNEIRO et al., 2015). O governo brasileiro concede redução de 60% sobre o ICMS (Circulação de Mercadorias e Serviços), isenção total do PIS (Programa de Integração Social), COFINS (Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social) e IPI (Imposto sobre Produtos Industrializados) à produção e comércio de agrotóxicos no país. Tais benefícios fiscais são garantidos pelo Convênio nº 100 de 1997 do Conselho Nacional de Política Fazendária e pelo Decreto 7.660 de 2011.

Figura 1 – Consumo de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2016.



Fonte: Ibama/ Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002 dados Atualizados: 17/10/2017.

Dentre as regiões brasileiras, o nordeste sedia os municípios campeões em produção agrícola individual e em produção de frutas. O estado do Ceará foi o maior exportador em valor de frutas frescas, secas e elaboradas, além de nozes e castanhas em 2016. As vendas externas totalizaram US\$ 207,202 milhões e 162,142 mil toneladas (ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA, 2017). A fruticultura irrigada é a atividade agrícola que mais cresce no estado, principalmente na região do baixo Jaguaribe, devido à instalação de grandes e médias empresas do agronegócio e aos apoios financeiros e incentivos feitos pelo governo do estado desde o ano de 1990. Alguns municípios destacam-se pela grande produção e diversidade de culturas, a exemplo de Quixeré, com cultivo de melão, banana, melancia e mamão e Limoeiro do Norte com o cultivo de arroz, milho e limão (MILHOME, 2011). Os principais agrotóxicos utilizados nas microrregiões do Baixo Jaguaribe e Litoral de Aracati, localizadas nas bacias hidrográficas do baixo Jaguaribe, são abamectina, alfa-cipermetrina, ametrina, atrazina, clorotalonil, clorpirifós, diurom, glifosato, imidacloprido e tiofanato-metílico. Os de maiores frequências de utilização são o clorotalonil, atrazina e imidacloprido (GAMA; DE OLIVEIRA, CAVALCANTE, 2013). A região nordeste possui o segundo maior número de estabelecimentos agrícolas que utilizam agrotóxicos no Brasil e o estado do Ceará é o líder da região com 123.776 estabelecimentos (BOMBARDI, 2017). A exemplo do que vem ocorrendo no país, o consumo de agrotóxicos no estado tem se intensificado: foram consumidas 1.649 toneladas em 2005 e 3.078 toneladas no período de 2012 a 2014 (BOMBARDI, 2017; CARNEIRO et al., 2015).

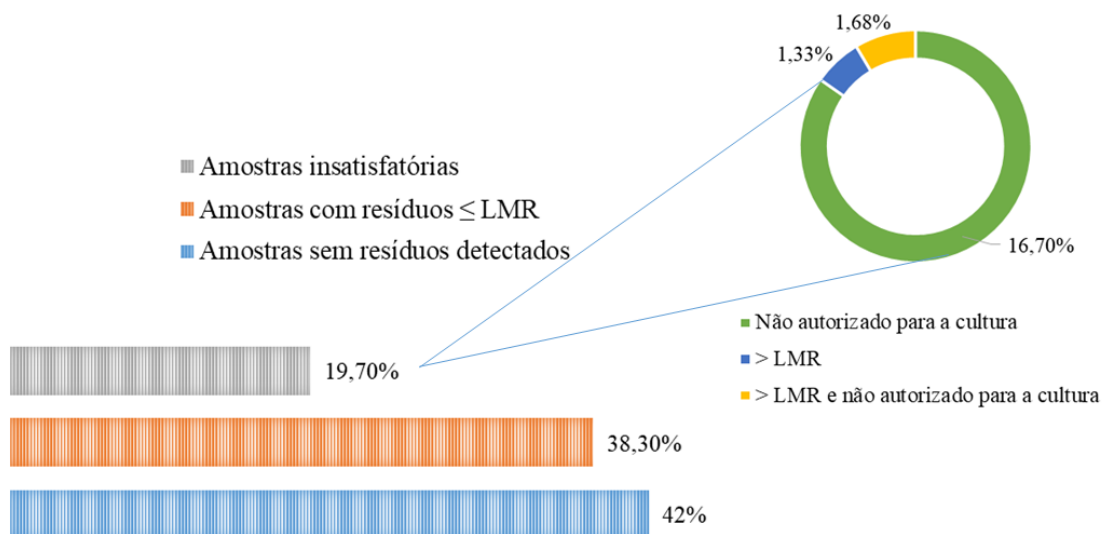
Esse cenário de uso crescente de agrotóxicos, de forma abusiva e indiscriminada, causa diversos problemas como o aumento da resistência das pragas, a contaminação do ar, do solo, das fontes hídricas, e conseqüentemente de diversas espécies de seres vivos, inclusive os seres humanos (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005). Esses problemas são intensificados pelas pulverizações aéreas, ainda realizadas no Brasil. Segundo a *Human Rights Watch*, cerca de um quarto de todos os agrotóxicos do Brasil são pulverizados por aviões. Parte desses produtos está sujeita ao fenômeno da deriva técnica, que é a dispersão do mesmo que, após pulverizado, não atinge seu alvo, espalhando-se, portanto, pelo entorno das propriedades rurais pela ação dos ventos e das águas (KUGLER, 2012). Estima-se que pela pulverização aérea cerca de 32% dos agrotóxicos fiquem retidos nas plantas, 49% sejam desviados para o solo e 19% dispersados pelo ar para áreas adjacentes (LONDRES, 2011). Após algum tempo, parte é evaporada ou lixiviada para o lençol freático e outra parte pode ser degradada, podendo atingir uma distância de 32 quilômetros da área na qual foram aplicados. Os agrotóxicos são um importante problema de saúde pública uma vez que as formas e os locais de exposição direta ou indireta são diversos: nas fábricas de agrotóxicos e em seu entorno, na agricultura, no combate às endemias e outros setores, nas proximidades de áreas agrícolas e por meio do consumo de alimentos e água contaminados (RIGOTTO; VASCONCELOS; ROCHA, 2014).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) avalia continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal que chegam à mesa do consumidor por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), instituído em 2001. Com esse objetivo, um parâmetro importante foi estabelecido: o limite máximo de resíduos (LMR), definido como a quantidade máxima de resíduo de agrotóxico ou afim, oficialmente permitida no alimento, em decorrência da aplicação em uma cultura agrícola, expresso em miligramas do agrotóxico por quilo do alimento (mg Kg^{-1}). O atual relatório do PARA, publicado em 2016, analisou 12.051 amostras de 25 alimentos de origem vegetal no período de 2013 a 2015. Os resultados revelaram que 42,0% das amostras estavam isentas de resíduos, 38,3% apresentaram resíduos com concentrações iguais ou inferiores aos LMRs e 19,7% foram consideradas insatisfatórias, sendo que 16,7% apresentaram resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura, Figura 2, configurando-se num risco à segurança alimentar e nutricional dos consumidores (PARA, 2016).

Nos municípios brasileiros que declararam poluição ou contaminação das águas de captação, o esgoto sanitário, os resíduos de agrotóxicos e a destinação inadequada do lixo, juntos, foram responsáveis por 72% das incidências de poluição na captação em mananciais superficiais, 54% em poços profundos e 60% em poços rasos (CARNEIRO et al., 2015).

Marinho (2010) analisou amostras de água dos canais de abastecimento, das caixas d'água e de poços profundos de comunidades da Chapada do Apodi, no estado do Ceará. As análises demonstraram a presença de agrotóxicos em todas as amostras analisadas, apresentando resíduos de três ou mais princípios ativos.

Figura 2 – Distribuição das amostras de alimentos analisadas pelo PARA segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos e o tipo de irregularidade.



Fonte: Adaptado de PARA (2016)

No Brasil os valores máximos de resíduos de agrotóxicos permitidos em alimentos e em água potável são, muitas vezes, superiores aos estabelecidos na União Europeia, Tabela 1. A malationa, um inseticida utilizado no Brasil em áreas agrícolas e no combate a vetores de doenças tropicais como dengue e zika, apresenta para culturas de feijão um LMR 400 vezes superior ao LMR estabelecido na União Europeia. Já o glifosato, principal agrotóxico comercializado no Brasil, apresenta valor máximo permitido (VMP) em água potável igual a $500 \mu\text{g L}^{-1}$, segundo a Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde que revogou a Portaria nº 2.914 de 2011. Esse valor é 5.000 vezes superior ao estabelecido na União Europeia (LAZZERI, 2017; BOMBARDI, 2017). Adicionalmente, cinco dos dez agrotóxicos mais vendidos no Brasil não são autorizados em diversos outros países e cerca de 30% desses são proibidos na União Europeia (ONBR, 2018; FÁBIO, 2018).

Tabela 1 – Relação entre os limites máximos de resíduos de agrotóxicos permitidos em alimentos e água potável estabelecidos no Brasil e na União Europeia.

Alimentos/Água	Tipo de Agrotóxico	LMR no Brasil	LMR na União Europeia
Arroz	2,4-D	0,2 mg kg ⁻¹	0,1 mg kg ⁻¹
Milho	Atrazina	0,25 mg kg ⁻¹	0,05 mg kg ⁻¹
Soja	Glifosato	10 mg kg ⁻¹	0,05 mg kg ⁻¹
Feijão	Malationa	8 mg kg ⁻¹	0,02 mg kg ⁻¹
Água Potável	2,4-D	30 µg L ⁻¹	0,1 µg L ⁻¹
	Glifosato	500 µg L ⁻¹	0,1 µg L ⁻¹

Fonte: LAZZERI, 2017; BOMBARDI, 2017

De acordo com Bombardi (2017) foram notificados no Brasil 25.000 casos de intoxicação por agrotóxicos no período compreendido entre 2007 e 2014. No entanto, esses casos corresponderam apenas a 2% do total, visto que para cada caso notificado 50 não o são. No Ceará, no mesmo período, cerca de 1.086 casos de intoxicação foram notificados, devido, principalmente, às exposições fora do ambiente de trabalho. A principal causa de intoxicação no estado foi a tentativa de suicídio, com 861 casos registrados. O estado ocupou o terceiro lugar no ranking dos estados com o maior número de mortes por intoxicação, contabilizando 83 mortes no período (BOMBARDI, 2017). Em 2017 o Brasil registrou 5.501 casos de intoxicação, uma média de 15 pessoas por dia. Mais de 150 pessoas morreram no Brasil como resultado de envenenamento por agrotóxicos em 2017 (ONUBR, 2018).

Segundo levantamentos realizados pela *Human Rights Watch* os principais sintomas de intoxicação aguda por agrotóxicos são sudorese, frequência cardíaca elevada e vômitos, além de náusea, dor de cabeça e tontura. Já a exposição crônica a agrotóxicos é caracterizada por causar infertilidade, impactos negativos no desenvolvimento fetal, abortos, desregulação hormonal, câncer, neurotoxicidade, manifestada através de distúrbios cognitivos e comportamentais e quadros de neuropatia, além de outros efeitos graves à saúde. Um estudo epidemiológico realizado entre 2000 e 2010 em três municípios do estado do Ceará (Limoeiro do Norte, Russas e Quixeré), localizados na região do baixo Jaguaribe, evidenciou um incremento anual das taxas de internação por neoplasias 1,76 vez maior quando comparadas as de outros 11 municípios controle. Além disso, as análises registraram que a taxa de mortalidade por câncer é 38% maior nos três municípios supracitados, demonstrando a influência do atual

modelo de produção agrícola sobre o perfil de adoecimento e morte das populações dessa região (RIGOTTO et al., 2013).

A Lei nº 7.802 de 1989, inclusive, reconheceu a periculosidade dos agrotóxicos ao determinar em seu artigo 8º, que a propaganda comercial de agrotóxicos, componentes e afins, em qualquer meio de comunicação, obrigatoriamente conterá clara advertência sobre os riscos do produto à saúde dos homens, animais e ao meio ambiente. Além disso, indica à proibição o registro de agrotóxicos que estejam associados ao desenvolvimento de câncer, mutação genética, malformações fetais, alterações hormonais e reprodutivas. No entanto, foi aprovado recentemente, por uma Comissão Especial da Câmara dos Deputados, o Projeto de Lei (PL) nº 6.299 de 2002 que modifica a Lei nº 7.802 de 1989. Esse PL objetiva, dentre outros pontos, retirar os critérios de proibição, restringir o monitoramento de agrotóxicos em alimentos e a divulgação desses resultados, fragilizar as ações de fiscalização e retirar a responsabilidade dos órgãos de saúde e de meio ambiente. Essas modificações acelerariam o registro dos agrotóxicos, eliminando a exigência de um processo de avaliação acurado dos estudos toxicológicos e enfraqueceriam a regulação e o controle de agrotóxicos perigosos no Brasil. Adicionalmente, fragilizariam as relações comerciais dos produtos brasileiros em decorrência da utilização de produtos proibidos em outros países e pela quantidade de diferentes agrotóxicos que podem ser encontrados nos alimentos (ONBR, 2018; FRIEDRICH; DE SOUZA; CARNEIRO, 2018). Segundo Dossiê Científico e Técnico contra o PL da Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO) publicado em junho de 2018, as modificações na Lei nº 7802 de 1989 são estratégias de mercado das indústrias transnacionais que produzem agrotóxicos e transgênicos e que vêem no Brasil em crise uma oportunidade para comercializar produtos que já não podem ser consumidos tão livremente em outros países em função de sua elevada toxicidade e do perigo que representam para os seres humanos e para o ambiente. Diante disso, diversas entidades como a Organização das Nações Unidas (ONU), Instituto Nacional do Câncer (Inca), Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), Ministério Público Federal, Ibama, Anvisa, entre outras, publicaram notas públicas contra o PL nº 6.299 de 2002, alertando o governo brasileiro sobre esses perigos.

1.1 Inseticidas neonicotinoides

Uma classe de agrotóxicos que tem sido extensivamente utilizada na proteção de culturas modernas é a classe de inseticidas chamada neonicotinoides, a mais importante classe introduzida no mercado global desde os sintéticos piretroides. Os neonicotinoides são registrados globalmente em mais de 120 países e apresentam atividade eficaz contra uma grande

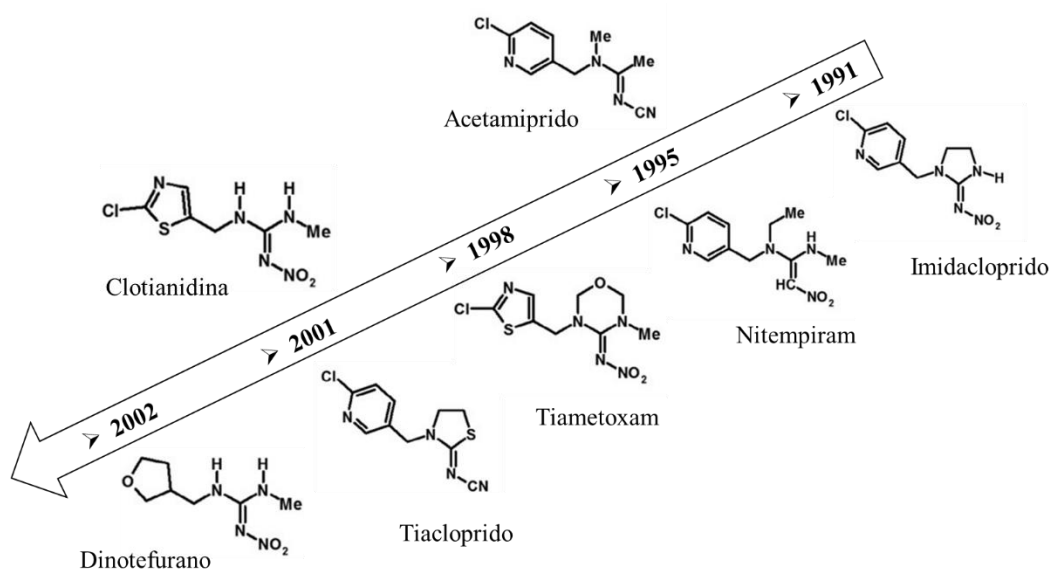
variedade de insetos (JESCHKE, et al., 2011), tais como pulgões, moscas brancas, gafanhotos, besouros e larvas de algumas mariposas. Além de seu uso na agricultura, os neonicotinoides são usados para controlar parasitas humanos e animais, como percevejos, mosquitos e pulgas (BASS; FIELD, 2018). Todos os representantes dessa classe são agentes neuroativos com estruturas moleculares semelhantes à nicotina. Ligam-se seletivamente aos receptores nicotínicos da acetilcolina no sistema nervoso central dos insetos, interrompendo assim a transmissão neural. Em altas concentrações causam o bloqueio dos receptores, levando ao acúmulo de acetilcolina e à consequente paralisia e/ou à morte dos insetos (TOMIZAWA; CASIDA, 2005).

Existem sete neonicotinoides comerciais, divididos em três grupos: nitroguanidinas (imidacloprido, tiametoxam, clotianidina e dinotefurano), nitrometilenos (nitempiram) e cianoamidinas (acetamiprido e tiacloprido), cujas estruturas estão representadas na Figura 3 (JESCHKE, et al., 2011). O primeiro neonicotinoide a ser utilizado foi o imidacloprido a partir de 1991. Entre 1995 e 2002, outros neonicotinoides foram introduzidos no mercado: nitempiram e acetamiprido em 1995, tiametoxam em 1998, tiacloprido e clotianidina em 2001 e dinotefurano em 2002 (BASS et al., 2015), Figura 3. O grupo das nitroguanidinas é o mais importante comercialmente, correspondendo a 85% do mercado dos inseticidas neonicotinoides (JESCHKE, et al., 2011). Todos os inseticidas da classe apresentam em sua estrutura molecular grupos responsáveis por uma interação biológica ou farmacológica específica. Em geral, tais grupos são representados por NO_2 ou CN e também por NH , N-Me , S ou Me . Todos eles exercem influência na atividade, toxicidade e em algumas propriedades físico-químicas dos inseticidas neonicotinoides (GBYLIK-SIKORSKA; SNIEGOCKI; POSYNIK, 2015).

Esses inseticidas foram desenvolvidos para substituir os organofosforados e carbamatos, inibidores da acetilcolinesterase, e atualmente representam 25% do mercado mundial de inseticidas (ABDALLAH; GHANI; HROUZKOVÁ, 2017). Os neonicotinoides são altamente solúveis em água, persistentes nesse meio e em solos e não voláteis. O tempo de meia vida longo e a solubilidade em água favorecem a acumulação dos neonicotinoides em solos e a lixiviação em águas superficiais e subterrâneas. Em média, apenas 5% dos inseticidas neonicotinoides utilizados em tratamentos de sementes são absorvidos pela cultura. Os 95% restantes dos ingredientes ativos ficam disponíveis no solo e nas fontes de água (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018). Segundo Thuyet et al. (2012) cerca de 6% dos resíduos de imidacloprido em solo podem ser transportados por escoamento após tempestades. Todavia, a maior parte desses resíduos permanecem no local onde foram aplicados, movendo-se posteriormente para águas subterrâneas. Bayo, Goka e Hayasaka (2016) reportaram que seis

dos sete neonicotinoides estão atualmente presentes em corpos d'água em todo o mundo. As maiores concentrações detectadas até o momento foram para o imidacloprido e tiametoxam, cujos valores foram iguais a 320 e 225 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 3 – Estruturas químicas dos inseticidas neonicotinoides e seus respectivos anos de introdução no mercado.



Fonte: Adaptado de Bass et. al., 2015

Outras propriedades como a capacidade de se espalharem através de todos os tecidos das plantas após aplicação (propriedade sistêmica) e a relativa baixa toxicidade ou baixa afinidade para receptores nicotínicos de aves e mamíferos fizeram com que esses inseticidas fossem um dos mais utilizados em todo o mundo nas últimas duas décadas (HALLMANN et al., 2014). No entanto, essas propriedades aumentaram a probabilidade de contaminação ambiental e a exposição de organismos não-alvos, como as abelhas, cuja atividade de polinização é responsável por 90% da produção mundial de alimentos, de acordo com a ONU. Segundo Connolly (2017) um indicativo da contaminação das abelhas por neonicotinoides é a presença desses em 75% de amostras de mel produzidos na América do Norte, América do Sul, Europa e Ásia. Os três neonicotinoides mais comumente detectados foram clotianidina, imidacloprido e tiametoxam, classificados como altamente tóxicos para as abelhas, cujas doses letais (50%) variam de 1 a 5 ng/abelha (HLADIK; MAIN; GOULSON, 2018).

Apesar da relativa baixa toxicidade para mamíferos, estudos toxicológicos em camundongos revelaram que o tiametoxam pode causar um aumento na incidência de tumores no fígado e pode ter uma relevância para a saúde dos seres humanos (GREEN et al., 2005). Além disso, Duzguner e Erdorgan (2010) sugeriram que o imidacloprido pode causar estresse

oxidativo e inflamação no sistema nervoso central e no fígado de ratos. De acordo com as avaliações de risco da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), o acetamiprido está associado a efeitos no fígado, rins, tireóide, testículos e sistema imunológico. O tiacloprido foi classificado como provavelmente cancerígeno para humanos, sendo associado ao desenvolvimento de tumores na tireoide e no útero em ratos e de tumores no ovário em camundongos (USEPA, 2003; USEPA, 2012).

No Brasil o relatório do PARA, publicado em 2016, analisou amostras de 25 tipos de alimentos *in natura* e, de acordo com o mesmo, traços de neonicotinoides estiveram entre os mais encontrados, ao lado dos grupos dos organofosforados, benzimidazóis e triazóis. Foram encontrados traços de neonicotinoides em 2.401 amostras, sendo que em 339 delas havia níveis irregulares desses inseticidas. Ou seja, foram identificadas quantidades de neonicotinoides acima dos LMRs, além da presença em gêneros para os quais o uso da substância não é autorizada (PARA, 2016).

1.2 Imidacloprido

O composto mais importante comercialmente e mais comumente utilizado do grupo dos neonicotinoides é o imidacloprido (IMI) (1-(6-(Cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidina-2-ilidenoamina), cuja estrutura química está representada na Figura 4.

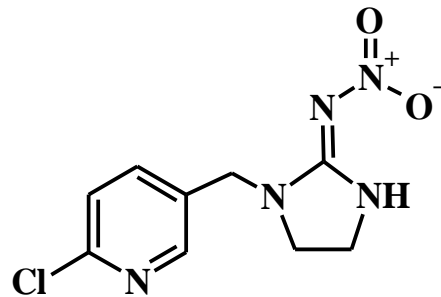
O IMI representa de 11% a 15% do total do mercado mundial de inseticidas e aproximadamente 41,5% de todo o mercado de neonicotinoides (TDC ENVIRONMENTAL, 2003; JESCHKE, et al., 2011). Possui solubilidade em água igual a 0,61 g L⁻¹ a 20 °C e fotólise aquosa (50%) em pH 7 igual a 0,2 dias (BONMATIN et al., 2015). Segundo classificação toxicológica da ANVISA, o IMI pertence à Classe III (medianamente tóxico), cuja dose letal (50%) fica compreendida entre 50 e 500 mg kg⁻¹.

No Brasil o IMI foi um dos 20 princípios ativos mais frequentemente utilizados nas lavouras de 2012 a 2016. A ANVISA autoriza sua aplicação em 51 tipos de culturas com diversas modalidades de aplicação. Segundo dados divulgados pelo Portal Global Agrochemicals, a quantidade de IMI importado pelo Brasil no primeiro semestre de 2017 foi de aproximadamente 3 mil toneladas, quantidade essa que superou em 0,3% a registrada no mesmo período do ano de 2016.

Estudos científicos recentes indicam que o IMI é altamente tóxico para abelhas, e mesmo em pequenas quantidades pode causar a morte ou alterações no comportamento desses insetos, como a redução da movimentação, da mobilidade, da capacidade de comunicação e da aprendizagem, o que também interfere em suas atividades sociais (BLACQUIÈRE et al., 2012;

DE LIMA; ROCHA, 2012). A intoxicação ocorre principalmente pelo forrageamento nas áreas agrícolas contaminadas e dá-se, em geral, no momento da coleta de néctar e pólen, Figura 5.

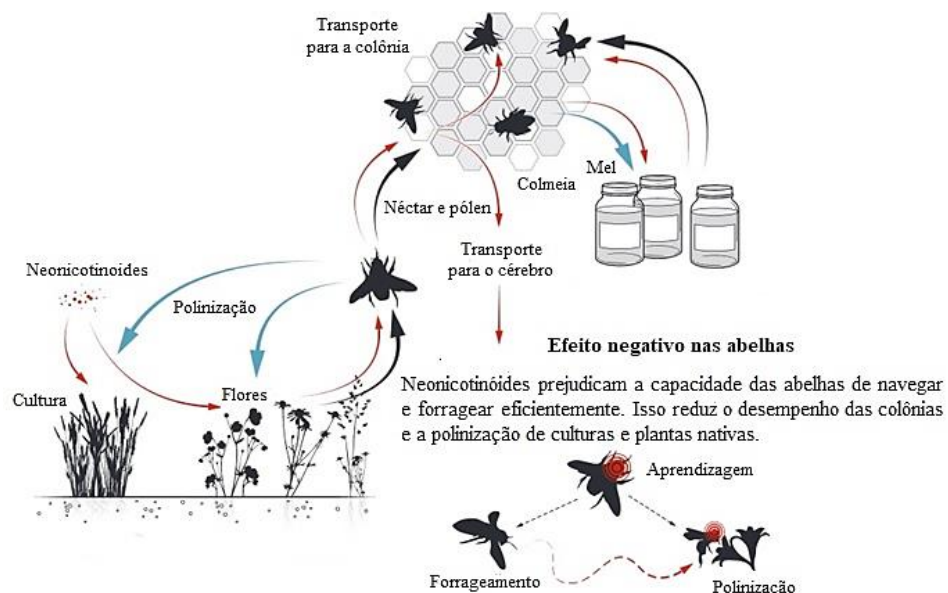
Figura 4 – Estrutura química do imidacloprido.



Fonte: Elaborado pela autora

As abelhas são consideradas como os principais polinizadores em ambientes naturais e agrícolas, e contribuem para o aumento da produtividade (WOODCOCK et al., 2016). Estima-se que 40% dos polinizadores existentes sejam abelhas, perfazendo um total de 40.000 espécies diferentes. Estudos sobre a ação das abelhas no meio ambiente evidenciam a extraordinária contribuição desses insetos na preservação da vida vegetal e também na manutenção da variabilidade genética (DE LIMA; ROCHA, 2012).

Figura 5 – Esquema de contaminação das abelhas por inseticidas neonicotinoides.



Fonte: Adaptado de Connolly (2017)

O IMI é apontado como um dos principais responsáveis pelo fenômeno conhecido como Desordem do Colapso da Colônia (DCC), caracterizado pela perda rápida e inexplicada da

população adulta de uma colmeia. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez nos Estados Unidos no ano de 2006 e mais tarde, em 2007, em vários países europeus (DE LIMA; ROCHA, 2012). Ao longo dos anos, as populações de abelhas só têm diminuído progressivamente. Outros fatores, tais como parasitas, patógenos, perda de habitat e mudanças climáticas também podem estar associados a esse fenômeno (BASS; FIELD, 2018). O declínio das populações de abelhas é uma grande ameaça à segurança alimentar humana e à estabilidade dos ecossistemas. Diante disso, a União Europeia proibiu, no início de 2018, a utilização de imidacloprido, clotianidina e tiametoxam em todos os tipos de culturas. A utilização desses produtos na agricultura já era restrita desde 2013, mas agora o veto é válido para qualquer uso externo, podendo ser utilizados somente em estufas fechadas. No Brasil esses inseticidas são permitidos e apenas as pulverizações aéreas são restritas (BERCITO, 2018).

Além das abelhas, muitas espécies aquáticas (MORRISSEY et al., 2015; BENTON et al., 2016) e de pássaros (LOPEZ-ANTIA et al., 2015) são sensíveis ao IMI e aos demais neonicotinoides. Segundo Bayo, Goka e Hayasaka (2016), o declínio de muitas populações de invertebrados, devido principalmente à presença disseminada de resíduos aquosos e à extrema toxicidade crônica dos neonicotinoides, está afetando a estrutura e a função dos ecossistemas aquáticos. Conseqüentemente, os vertebrados que dependem desses insetos, especialmente pássaros insetívoros, estão sendo afetados tanto pela escassez de alimento quanto pela contaminação, via cadeia alimentar. Um estudo desenvolvido na Holanda por Hallmann et al. (2014) demonstrou que populações de aves insetívoras diminuíram anualmente em 3,5%, em média, em concentrações de IMI acima de 20 ng L⁻¹. Quanto aos riscos causados à saúde humana, os estudos são inconsistentes e limitados e uma investigação mais precisa é necessária (CIMINO, et al., 2017).

No Brasil, o IMI foi o quinto agrotóxico mais detectado em amostras de alimentos *in natura* segundo o PARA de 2016, com 997 detecções abaixo dos LMRs e 38 detecções acima dos LMRs. Segundo especialistas, os padrões brasileiros existentes permitem níveis mais altos de exposição a agrotóxicos do que os equivalentes na Europa (ONBR, 2018; FÁBIO, 2018). Em relação ao IMI, algumas culturas apresentam LMRs superiores aos estabelecidos pela legislação europeia, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Quadro comparativo dos LMRs para o IMI estabelecidos no Brasil e na Europa para algumas culturas.

Cultura	LMR (mg kg⁻¹) Brasil	LMR (mg kg⁻¹) Europa
Maracujá	0,2	0,05
Manga	0,7	0,2
Abacaxi	0,05	0,05
Goiaba	0,1	0,05
Banana	0,1	0,05

Fonte: Elaborado pela autora

Diante do exposto, métodos de análise precisos e confiáveis são necessários para garantir o controle da qualidade de alimentos e determinar IMI em outras matrizes, como solo e águas naturais, garantindo assim o controle da contaminação ambiental e a garantia da saúde humana. Métodos cromatográficos são os métodos analíticos mais comumente utilizados para a determinação de IMI em amostras de solo (THUYET et al., 2010; AZAB, et al., 2016), água (ZHU, et al., 2013), vegetais (WU et al., 2011), frutas (VICHAPONG; BURAKHAM; SRIJARANAI, 2016) e mel (JOVANOVA et al., 2015; GBYLIK-SIKORSKA; SNEGOCKI; POSYNIK, 2015). Os métodos eletroquímicos de análise que oferecem várias vantagens, como alta sensibilidade, rapidez, redução do consumo de reagentes e amostra e baixo custo operacional são uma alternativa simples e promissora para a determinação de IMI em matrizes diversas (FARGHALY; HAMEED, 2014).

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos para determinação de IMI e demais neonicotinoides é recorrente na literatura científica, em virtude das potencialidades dos métodos eletroquímicos citados no parágrafo anterior. A determinação da grande maioria dos neonicotinoides é baseada na redução irreversível do grupo nitro eletroativo para derivados de hidroxilamina e amina (MOSCHETO, et al., 1984; SQUELA, et al., 2001; DOS SANTOS, 2007).

Kumaravel e Chandrasekaran (2011) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com compósitos de nanopartículas de prata, nanopartículas de óxido de titânio e Nafion[®] para determinação de IMI em amostras de água e formulações comerciais, utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e amperometria. As condições experimentais utilizadas foram: tampão BR pH 3,74, volume de 10 µL da suspensão de nanopartículas de óxido de titânio, 0,50 mg L⁻¹ de nanopartículas de prata, velocidade de varredura (v) de 100 mV s⁻¹ para VC,

amplitude de pulso de 40 mV e incremento de potencial de 4 mV para VPD. O efeito da velocidade de varredura da VC sobre a corrente de pico (I_p) foi investigado e foi observado uma relação linear entre essa e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), um indicativo de que o processo de redução do IMI é controlado por difusão. Curvas de calibração foram construídas e os valores dos limites de detecção (LD) foram iguais a $0,63 \mu\text{mol L}^{-1}$, $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,93 \mu\text{mol L}^{-1}$ para VC, VPD e amperometria, respectivamente. Quanto à determinação de IMI em amostras de água e formulações comerciais, as taxas de recuperação variaram de 85,0% a 97,3%. Espécies inorgânicas, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e NH_4^+ , alguns pesticidas como metil paration e paration não interferiram na resposta eletroquímica do sensor proposto.

Smarzewska, Skrzypek e Ciesielski (2012) determinaram dinotefurano em suco de cenoura utilizando um eletrodo de amálgama de prata e a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ). As condições experimentais otimizadas foram tampão BR pH 6,5, frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f) de 190 s^{-1} , amplitude de pulso (a) de 40 mV, incremento de potencial (ΔE_s) de 11 mV e tempo de equilíbrio (t_{eq}) de 5 s. Sob essas condições, uma curva de calibração média foi obtida, apresentando linearidade na faixa de $1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de dinoterufano, com LD igual a $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$. A taxa média de recuperação de dinotefurano nas amostras de suco de cenoura foi igual a 100,6% com desvio padrão relativo (DPR) de 2,87%.

Zhou et al. (2013) propuseram uma metodologia eletroanalítica baseada em um ECV modificado com óxido de grafeno (OGr) e poli(o-fenilenediamina) para determinação de IMI em amostras de peras, utilizando a técnica voltametria de varredura linear (VVL). As membranas impressas de poli(o-fenilenediamina) foram sintetizadas sobre a superfície do ECV modificado com OGr por eletropolimerização em meio de tampão acetato pH 5,2, usando o-fenilenediamina como monômero e IMI como molécula *template*. As análises foram feitas em meio de tampão fosfato pH 7,0, na faixa de potencial de $-1,35 \text{ V}$ a $-1,0 \text{ V}$ com v igual a 100 mV s^{-1} . A curva de calibração média obtida apresentou linearidade na faixa de concentrações de $0,75 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $70 \mu\text{mol L}^{-1}$ de IMI. O LD calculado foi igual a $0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$. A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor proposto, em termos do DPR, foram iguais a 4,5% e 4,8%, respectivamente. A determinação de IMI em amostras de pera resultou em uma taxa média de recuperação igual a 94,57% com DPR de 4,17%.

Hao et al. (2014) desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em um ECV ativado para determinar IMI em amostras de água de torneira e de lago, utilizando a técnica de VC. O ECV foi ativado por meio da aplicação de um potencial de 2 V por 30 s em meio de tampão fosfato pH 6,8. Por meio da técnica de cronocoulometria, a área superficial do ECV ativado e

o coeficiente de difusão do IMI em tampão fosfato pH 6,8 foram calculados, sendo iguais a $0,539 \text{ cm}^2$ e $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. O efeito de ν sobre a I_p e o potencial de pico (E_p) foi avaliado por VC, observando-se que o processo de redução do IMI é controlado por adsorção e que o valor do coeficiente de transferência de carga (α) obtido experimentalmente foi igual a 0,46. O efeito do pH do tampão fosfato no comportamento eletroquímico do IMI foi investigado por VPD e a intensidade máxima da I_p foi obtida em pH 6,8, sendo esse utilizado para as determinações eletroanalíticas do IMI. Uma relação linear entre o E_p e o pH foi observada e o número de prótons estimado para a reação de redução do IMI foi igual a 1. Curvas de calibração foram obtidas por VC, com ν igual a 50 mV s^{-1} , apresentando linearidade na faixa de concentrações de $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $20,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de IMI. O LD obtido foi igual a $0,61 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A repetibilidade do sensor proposto, em termos do DPR, foi igual a 5,3%. As taxa médias de recuperação de IMI nas amostras de água de lago e de torneira foram iguais 96,27% e 99,23%, respectivamente.

Brahim et al. (2016) utilizaram um eletrodo de diamante dopado com boro para determinar IMI em suco de ameixa por VOQ. Os parâmetros experimentais otimizados foram: solução de Na_2SO_4 pH 7,0 como eletrólito se suporte, f de 100 s^{-1} , a de 50 mV e ΔE_s de 10 mV . A curva de calibração para o IMI foi linear na faixa de concentrações de $30,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de IMI, com um LD igual a $8,60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor eletroquímico para uma concentração de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de IMI, em termos do DPR, foram iguais a 1,17% e 0,97%, respectivamente. A determinação de IMI em suco de ameixa forneceu uma taxa média de recuperação igual a 98,57% com DPR de 1,07%.

Zbořil et al. (2017) determinaram IMI e tiametoxam em amostras de água de rio e mel sobre um ECV modificado com OGr, utilizando a técnica de VOQ. Os parâmetros experimentais utilizados foram: f de 25 s^{-1} , a de 25 mV , ΔE_s de 5 mV , concentração da suspensão de OGr igual $4,0 \text{ mg mL}^{-1}$, tampão BR pH 7,0 e pH 8,0 para as determinações de tiametoxam e IMI, respectivamente. As curva de calibração para ambos os analitos apresentaram uma relação linear entre as correntes de pico e a concentração no intervalo de 10 a $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de LD obtidos foram iguais a $8,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $7,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para tiametoxam e IMI, respectivamente. A taxa média de recuperação obtida para tiametoxam em amostras de água de rio foi igual a 98,5%, com DPR de 1,85%, e 95,6% para amostras de mel, com DPR de 3,2%. Para o IMI a taxa média de recuperação em amostras de água de rio foi igual a 98,5%, com DPR de 2,45%, e 95,8% para amostras de mel, com DPR de 3,0%. Espécies inorgânicas tais como K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ e Na^+ não interferiram na resposta eletroquímica

do tiametoxam e IMI, demonstrando seletividade do sensor proposto frente aos analitos estudados.

Sensores eletroquímicos para a determinação de IMI e demais neonicotinoides que utilizam como mediador redox nanotubos de carbono (NTC) são poucos frequentes, porém não menos importantes. Os NTC se destacam no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos devido algumas de suas propriedades, tais como elevada área superficial, resistência mecânica, estabilidade química e elevada condutividade elétrica (VASEASHTA; MIHAILESCU, 2008; BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).

Paiva et al. (2018) desenvolveram uma metodologia eletroanalítica baseada em um ECV modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (*f*NTCPM) para determinar IMI em amostras de água de rio, utilizando a técnica de VVL com v igual a 25 mV s⁻¹. As análises foram realizadas em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0. Nos estudos da influência da v sobre a reação redox do IMI, observou-se uma relação linear $v^{1/2}$ e entre I_p , um indicativo de que o processo redox é difusional. Adicionalmente, E_p foi deslocado negativamente com o aumento de v , comportamento característico de processos redox irreversíveis. Curvas de calibração foram construídas, cujo intervalo linear de concentração foi de 0,24 μmol L⁻¹ a 3,50 μmol L⁻¹ de IMI e o LD calculado foi de 0,415 μmol L⁻¹. A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor proposto, em termos do DPR, foram iguais a 1,1% e 6,8%, respectivamente. Quanto à determinação de IMI em amostras de água de rio, os valores médios de recuperação variaram de 90,0 a 95,0 %.

Zhao et al. (2017) utilizaram um ECV modificado com uma suspensão de OGr em líquido iônico e uma membrana polimérica molecularmente impressa a base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) dispersos em líquido iônico, utilizando o IMI como molécula *template*. As análises foram realizadas em tampão fosfato pH 7,3, empregando a técnica de VPD. A relação entre a corrente de pico e a concentração foi linear na faixa de 0,20 a 24,0 μmol L⁻¹ de IMI e o LD obtido foi igual a 0,08 μmol L⁻¹. A repetibilidade e a reprodutibilidade foram avaliadas e os valores dos DPR foram iguais, respectivamente, a 3,9% e 5,6%. Foi avaliada também a seletividade do sensor para o IMI na presença de dinotefurano, clotianidina, acetamiprido e *p*-nitrofenol. Essas substâncias não interferiram significativamente na resposta eletroquímica do sensor proposto. Para o IMI a taxa média de recuperação em amostras de repolho foi igual a 102,87%, com DPR de 4,47%, e 101,5% para amostras de cascas de maçã, com DPR de 3,73%.

Liu et al. (2014) desenvolveram um sensor eletroquímico utilizando um ECV modificado com NTCPM e ácido poliaspártico a fim de determinar IMI em formulações

comerciais. As análises foram realizadas em tampão BR pH 6,4, empregando a técnica de VVL. A curva de calibração obtida apresentou uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração de IMI no intervalo de $0,0598 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,598 \mu\text{mol L}^{-1}$. O LD foi igual a $0,045 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de DPR para repetibilidade e reprodutibilidade do sensor proposto foram iguais a 1,8% e 3,6%, respectivamente. Espécies como ácido úrico, ácido cítrico, ácido oxálico, glifosato, Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Cu^{2+} não exerceram influência sobre a resposta eletroquímica do sensor proposto. Quanto à determinação de IMI em formulações comerciais, a taxa média de recuperação obtida foi igual a 101,8%.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinar IMI em amostras de melão e água de torneira sobre um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas e Nafion[®] (ECV/fNTCPM-Nafion[®]), utilizando a técnica de VOQ.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar eletroquímica e fisicamente a superfície do eletrodo modificado;
- Otimizar a resposta do sensor em função do eletrólito de suporte, do pH do meio e da quantidade de Nafion[®];
- Avaliar e caracterizar a reação de redução do IMI sobre o eletrodo modificado por VOQ;
- Otimizar parâmetros experimentais da técnica de VOQ como potencial e tempo de condicionamento, frequência de aplicação dos pulsos de potencial, amplitude dos pulsos de potencial e incremento de potencial;
- Testar o método proposto por meio de ensaios de recuperação de IMI em amostras melão e água de torneira e comparar os resultados obtidos com o método padrão para determinação de IMI que é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), segundo a USEPA.
- Avaliar a interferência de algumas espécies orgânicas e inorgânicas no desempenho do sensor proposto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados são de pureza analítica e nenhuma etapa de pré-tratamento foi realizada. A Tabela 3 mostra todos os reagentes utilizados, as respectivas fórmulas químicas, procedência e pureza de cada um deles.

Tabela 3 – Lista de reagentes utilizados, com as respectivas fórmulas químicas, procedência e pureza.

Reagente	Fórmula Química	Procedência	Pureza
Acetonitrila (grau UV/HPLC/Espectroscópico)	C_2H_3N	Vetec	99,9 %
Ácido acético glacial	CH_3COOH	Vetec	99,7%
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	Vetec	99,0%
Ácido bórico	H_3BO_3	Vetec	99,5%
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Vetec	99,5%
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Vetec	85,0%
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec	65,0%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Vetec	95,0-99,0%
Álcool etílico absoluto	C_2H_6O	Synth	99,5%
Amina primária secundária (PSA)	-	Supelco	-
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	Merck	99,0%
Carvão	C	Supelco	-
Citrato de sódio tribásico	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 3H_2O$	Vetec	99,0%
Cloreto de ferro III	$FeCl_3$	Vetec	99,0%
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99,0-100,5%
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	99,0%
Dimetilformamida	C_3H_7NO	Synth	99,8%
Fosfato de potássio monobásico	KH_2PO_4	Vetec	99,0%
Fosfato de sódio bibásico heptahidratado	$Na_2HPO_4 \cdot 7 H_2O$	Cromoline	99,0%
Glicose	$C_6H_{12}O_6$	Vetec	-

Continuação: Tabela 3 – Lista de reagentes utilizados, com as respectivas fórmulas químicas, procedência e pureza.

Hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado	$C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1.5H_2O$	Sigma- Aldrich	99,0%
Hidroquinona	$C_6H_6O_2$	Vetec	99,0%
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	97,0%
Imidacloprido	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	Sigma- Aldrich	99,9%
Iodeto de potássio	KI	Vetec	99,0%
Nafion [®]	$C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$	Aldrich	10,0%
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	-	Sigma- Aldrich	95,0%
Nitrato de sódio	$NaNO_3$	Vetec	99,0%
Sulfato de magnésio	$MgSO_4$	Sigma- Aldrich	99,5%

Fonte: Elaborado pela autora

3.1.2 Soluções

3.1.2.1 Solução estoque de imidacloprido

Soluções estoque de IMI na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas diariamente em álcool etílico absoluto, armazenadas em um tubo Falcon[®] de 15 mL, mantidas sob o abrigo da luz e sob refrigeração.

3.1.2.2 Solução tampão BR

Soluções tampão BR foram preparadas pela mistura das soluções de H_3BO_3 , H_3PO_4 e CH_3COOH ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), com valores de pH ajustados em 3, 5, 6, 7, 9 e 11 com auxílio de um pHmetro a partir de uma solução de NaOH ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) (BRITTON; ROBINSON, 1931).

3.1.2.3 Demais soluções tampão

Todos as demais soluções tampão (solução tampão de McIlvaine, solução tampão de fosfato de potássio-hidróxido de sódio, solução tampão de Ringer e solução tampão de Sörensen) foram preparadas conforme descrito por Morita e Assumpção (2007), cujos valores de pH foram ajustados com auxílio de um pHmetro.

3.2 Instrumentação

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 101 (Autolab, Eco Chemie), controlado por um computador e interfaceado com *software* NOVA nas versões 1.11.2 e 2.0.2.

Todos os experimentos voltamétricos foram realizados utilizando-se um ECV modificado com *f*NTCPM e Nafion[®] como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻_(sat) em meio de KCl como eletrodo de referência e uma placa de platina como eletrodo auxiliar, dispostos em uma célula eletroquímica de vidro de compartimento único com tampa de Teflon[®], dotada de orifícios para o encaixe dos eletrodos.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido modelo Shimadzu (20A Prominence), com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A), duas bombas (LC2-20AT), forno (CTO-20A), degaseificador (DGU-20A3) e coluna Hichrom C18 (25 cm × 4,6 mm e diâmetro interno de 0,4 μm).

Todas as pesagens foram realizadas utilizando-se balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de ± 0,01 mg. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo B474 (Micronal). Banho ultrassônico modelo 03350 (QUIMIS[®]) foi utilizado no procedimento de limpeza do ECV, na solubilização de algumas soluções e na homogeneização da suspensão de *f*NTCPM. Agitador magnético modelo AM-10 (Biomixer) foi utilizado na homogeneização das soluções contendo IMI na célula eletroquímica. Agitador de tubos tipo vórtex modelo MA-162 (Marconi), centrífuga EXCELSA[®] modelo 205N (FANEM LTDA), bomba a vácuo modelo TE-058 (TECNAL), *manifold* (AGILENT) para extração em fase sólida com seis posições, cartuchos C18 (Starlab Scientific) com tamanho das partículas variando de 40-60 μm e com capacidade para 1 mL foram utilizados nas etapas de preparo das amostras para análises por CLAE. Pipeta automática modelo ASD (Kacil) foi utilizada para adicionar alíquotas de soluções de IMI à célula eletroquímica. Microseringa modelo Microliter[™] 701 (Hamilton) foi utilizada para a modificação da superfície do ECV. Um *mixer* comercial foi utilizado para triturar amostras de melão.

A água empregada para preparação das soluções e lavagem das vidrarias foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore), apresentando resistividade de 18,2 MΩ cm (25 °C). Todos os experimentos foram realizados, em triplicata, com temperatura de 23 ± 1 °C.

3.3 Metodologia

3.3.1 Preparação do eletrodo modificado

3.3.1.1 Pré-tratamento do eletrodo de carbono vítreo

O ECV foi polido manualmente por três minutos com pasta de diamante de granulometria 3 μm (Arotec) em pano para polimento (Arotec), lavado com água purificada do sistema Milli-Q, levado ao banho ultrassônico imerso em álcool etílico absoluto por três minutos e em seguida em água pelo mesmo período.

3.3.1.2 Modificação do eletrodo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados

Os NTCPM foram funcionalizados em meio ácido conforme metodologia descrita por Moraes et al. (2009). Cerca de 1 g de NTCPM e 500 mL de uma solução 1:3 de $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ foram misturados durante doze horas. Em seguida, a mistura foi filtrada através de uma membrana de filtro de náilon de 0,45 μm Millipore. Os NTCPM resultantes foram continuamente lavados com água destilada até pH neutro do filtrado e, em seguida, submetidos à secagem por 120 °C por doze horas (MORAES et al., 2009). Esse tratamento ácido possibilita a introdução de grupos carboxílicos nas extremidades ou paredes laterais das estruturas dos nanotubos de carbono, levando a uma redução das interações de van der Waals, o que facilita a separação dos feixes de nanotubos em tubos individuais. Tal fenômeno causa aumento da solubilidade e, portanto, da dispersão dos NTCPM em meios aquosos e orgânicos (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005; VASEASHTA; MIHAILESCU, 2008).

A suspensão utilizada para modificar o ECV foi preparada pela mistura de 0,5 mg de *f*NTCPM, 0,5 mL de DMF e diferentes volumes de Nafion[®] 10%, de forma a obter concentrações de 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0% de Nafion[®] na dispersão resultante. A mistura foi levada ao banho ultrassônico e mantida sob agitação por 2 horas.

Antes de cada modificação da superfície eletródica, a dispersão de *f*NTCPM em DMF na ausência e na presença de Nafion[®] foi homogeneizada por agitação ultrassônica por 20 minutos. 1,5 μL dessa dispersão foi gotejado sobre a superfície do ECV previamente limpo e seco. O eletrodo modificado foi levado para uma estufa confeccionada com uma caixa de papelão e lâmpada incandescente e seco durante 20 minutos a $60 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.3.2 Voltametria cíclica

A técnica de VC foi empregada no estudo inicial do comportamento eletroquímico do IMI, a fim de obter informações importantes sobre a reversibilidade da reação redox do IMI. A concentração de IMI utilizada na célula eletroquímica foi $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a faixa de potencial empregada foi de $-0,55$ a $-1,4 \text{ V}$.

3.3.3 Voltametria de onda quadrada

3.3.3.1 Otimização dos parâmetros experimentais

A técnica de VOQ foi utilizada na avaliação dos elementos modificadores do ECV, na otimização do eletrólito de suporte e do pH, na otimização da quantidade de Nafion[®] na suspensão modificante, na construção das curvas de calibração, nos ensaios de recuperação do IMI em amostras de melão e água de torneira e no estudo dos interferentes.

As otimizações do eletrólito de suporte, do pH e da quantidade de Nafion[®] na suspensão modificante foram realizadas utilizando-se uma concentração de IMI na célula eletroquímica igual a $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A otimização do eletrólito de suporte foi realizada nas seguintes soluções tampão: tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3 a 11), tampão McIlvaine $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3 a 8), tampão fosfato de potássio-hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6 a 8), tampão Ringer $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 11 e 12) e tampão Sörensen $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5 a 8).

Após a otimização do eletrólito de suporte e do pH, a quantidade de Nafion[®] na suspensão modificante foi otimizada. Em seguida, os parâmetros da VOQ tais como potencial de condicionamento ($E_{\text{cond.}}$), tempo de condicionamento ($t_{\text{cond.}}$), frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f), amplitude dos pulsos de potencial (a) e incremento de potencial (ΔE_s) foram otimizados. Esses parâmetros são importantes, pois podem alterar a intensidade do sinal e, portanto, a sensibilidade do método analítico.

Para a otimização do $E_{\text{cond.}}$, variou-se o $E_{\text{cond.}}$ de $-0,2 \text{ V}$ a $-0,8 \text{ V}$, mantendo $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Para a otimização do $t_{\text{cond.}}$, variou-se $t_{\text{cond.}}$ de 5 s a 240 s , utilizando $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Para a otimização da f , variou-se f de 2 a 50 s^{-1} , mantendo os valores de $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Para a otimização de a , variou-se a de 10 a 80 mV , mantendo os valores de $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Para a otimização do ΔE_s , variou-se ΔE_s de 1 a 5 mV , mantendo os valores de $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$, $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e $a = 50 \text{ mV}$. Esses

parâmetros foram otimizados utilizando-se uma concentração de IMI igual a $4,76 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} .

A escolha das condições otimizadas para o eletrólito de suporte e pH, quantidade de Nafion® e parâmetros da VOQ baseou-se nos seguintes critérios: maior intensidade das correntes de pico (I_p), deslocamento do potencial de pico (E_p) e menor valor de largura de meia-altura ($\Delta E_{p/2}$).

3.3.3.2 Curvas de calibração

Após a obtenção das condições experimentais otimizadas, voltamogramas de onda quadrada foram registrados após adição de alíquotas da solução padrão de IMI na célula eletroquímica, contendo eletrólito de suporte. Curvas de calibração foram construídas com base no aumento linear da corrente de pico de redução com o aumento da concentração de IMI. A partir da região linear da curva de calibração média os valores dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados, de acordo com as Equações 1 e 2 abaixo (ANVISA, 2003):

$$LD = 3 \times DP_a/b \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times DP_a/b \quad (2)$$

Em que, LD é o limite de detecção, definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas; LQ é o limite de quantificação, definido como a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas; DP_a é o desvio padrão do intercepto ou coeficiente linear e b é a inclinação ou coeficiente angular da curva de calibração média obtida (ANVISA, 2003).

Sob condições otimizadas, ensaios de repetibilidade e precisão intermediária foram realizados a fim de avaliar a precisão da metodologia analítica proposta. A repetibilidade foi avaliada por meio do registro de sete voltamogramas de onda quadrada sucessivos, utilizando o mesmo eletrodo modificado, e a precisão intermediária foi avaliada por meio do registro de voltamogramas de onda quadrada em cinco eletrodos diferentes, construídos em dias diferentes nas mesmas condições. A repetibilidade e a precisão intermediária foram expressas em termos do desvio padrão relativo (%DPR), de acordo com a Equação 3 abaixo:

$$\%DPR = \frac{DP_{I_p}}{x_{I_p}} \times 100 \quad (3)$$

Onde, DP_{I_p} e x_{I_p} são o desvio padrão e a média aritmética das correntes de pico, respectivamente (MILLER; MILLER, 2010).

3.3.3.3 Ensaios de recuperação

As amostras de água utilizadas nos ensaios de recuperação de IMI foram coletadas diretamente das torneiras do laboratório de pesquisa. As amostras foram armazenadas em frascos plásticos e mantidas sob refrigeração. Essas amostras foram utilizadas para o preparo do eletrólito de suporte otimizado, utilizado nos ensaios de recuperação por VOQ.

As amostras de melão foram adquiridas em um supermercado localizado na cidade de Fortaleza, Ceará. Para o preparo do suco, os melões foram cortados, picados e as sementes foram retiradas. As amostras picadas foram trituradas em um *mixer* sem adição de água. Em seguida, o conteúdo triturado no *mixer* foi filtrado com papel de filtro Qualy (porosidade 14 μm). O filtrado foi fortificado com uma solução de IMI $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em álcool etílico absoluto, armazenado em um tubo Falcon® e mantido sob refrigeração.

As taxas de recuperação (%REC) de IMI nas duas amostras analisadas foram calculadas a partir da Equação 4 (MILLER; MILLER, 2010):

$$\% \text{REC} = \frac{[\text{IMI}]_{\text{recuperada}}}{[\text{IMI}]_{\text{adicionada}}} \times 100 \quad (4)$$

Onde, $[\text{IMP}]_{\text{recuperada}}$ é a concentração de IMI obtida pela metodologia proposta e $[\text{IMP}]_{\text{adicionada}}$ é a concentração real de IMI adicionada à célula eletroquímica em eletrólito de suporte otimizado.

3.3.3.4 Avaliação do efeito matriz

O efeito matriz, que é o efeito dos componentes da matriz na resposta analítica, foi avaliado por meio da comparação entre as inclinações das curvas de calibração construídas para o analito em eletrólito de suporte com as inclinações das curvas de calibração construídas na presença da amostra, fortificada com o analito (RDC N° 166, 2017). Esse efeito foi quantificado por meio da Equação 5:

$$\% \text{Efeito matriz} = \frac{x_1 - x_2}{x_2} \times 100 \quad (5)$$

Em que x_1 é a inclinação da curva obtida na amostra/matriz e x_2 é a inclinação da curva obtida em eletrólito de suporte.

3.3.3.5 Estudo dos interferentes

A interferência de várias espécies inorgânicas e orgânicas na metodologia proposta para a determinação do IMI foi avaliada utilizando uma concentração de IMI de $7,94 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em eletrólito de suporte e parâmetros da VOQ otimizados e concentrações de MgSO₄, NaNO₃, FeCl₃, KI, CaCO₃, glicose, ácido ascórbico, hidroquinona e fentiona na ordem de 10 vezes a concentração de IMI presente na célula eletroquímica.

3.3.4 Cromatografia líquida de alta eficiência

Os resultados obtidos nos ensaios de recuperação utilizando a metodologia eletroanalítica proposta no presente trabalho foram comparados com os resultados obtidos por CLAE. As condições experimentais para as análises cromatográficas foram: eluição isocrática realizada com uma mistura de água e acetonitrila, na proporção de 10:90, respectivamente; fluxo de 0,8 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL; tempo de retenção de 2,7 min e comprimento de onda (λ) de 266 nm.

Antes dos ensaios de recuperação por CLAE, as amostras de melão e de água de torneira foram submetidas a procedimentos de preparo da amostra. A extração em fase sólida (EFS) foi utilizada para o preparo das amostras de água de torneira e o método QuEChERS, sigla oriunda das palavras em inglês “*Quick*”, “*Easy*”, “*Cheap*”, “*Effective*”, “*Rugged*” e “*Safe*” (rápido, fácil, baixo custo, efetivo, robusto e seguro) foi utilizado para o preparo das amostras de melão.

O procedimento de preparo das amostras de água de torneira foi realizado de acordo com Magueta (2013). Um volume de 10 mL da amostra de água de torneira foram fortificados, em triplicata, com alíquotas de uma solução estoque de $3,91 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de IMI em acetonitrila, para uma concentração final de $2,99 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. O condicionamento do cartucho foi feito com duas alíquotas de 5 mL de acetonitrila, seguidas de uma alíquota de 5 mL de água MilliQ, a uma vazão de, aproximadamente, 5 mL min⁻¹ sob vácuo. As amostras foram adicionadas ao cartucho e passadas a uma vazão de 1 mL min⁻¹. Após a passagem da amostra, o cartucho foi seco sob vácuo antes da eluição da amostra. O solvente de eluição utilizado foi a acetonitrila, em cinco alíquotas de 1 mL, a uma vazão aproximada de 1 mL min⁻¹. Os extratos foram recolhidos em um recipiente limpo e seco. Uma amostra de água de torneira não fortificada com IMI foi submetida ao procedimento de EFS descrito anteriormente. Os extratos obtidos foram fortificados com alíquotas de uma solução estoque de $3,91 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de IMI em acetonitrila, para uma concentração final de $2,99 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Essa amostra foi chamada de branco fortificado.

O procedimento de preparo das amostras de melão foi realizado de acordo com Guedes (2014). Para o preparo do suco, os melões foram cortados e as sementes retiradas. Em seguida, foram triturados em um *mixer* sem adição de água e o suco obtido foi filtrado com papel de filtro Qualy (porosidade 14 μm). Cerca de 10 g de melão processadas com casca, fortificadas com uma concentração de IMI igual a $2,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, e 10 mL de acetonitrila foram adicionadas a um tubo Falcon[®] de 50 mL, seguida de agitação por 1 min em agitador vortex. Posteriormente, foram adicionados 4 g de MgSO_4 , 1 g de NaCl, 1 g de citrato de sódio tribásico e 0,5 g hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado. Em seguida, foi promovida agitação por 1 min em agitador do tipo vortex e centrifugação por 30 min a 1000 rpm. Separou-se o sobrenadante e a ele adicionou-se a coluna clean-up, composta por 0,6 mg de MgSO_4 , 0,1 mg do sorvente PSA e 30 mg de carvão. Em seguida, foi promovida agitação por 1 min em agitador do tipo vortex e centrifugação por 30 min a 1000 rpm. Uma amostra de melão não fortificada com IMI foi submetida ao procedimento QuEChERS descrito anteriormente. Os extratos obtidos foram fortificados com alíquotas de uma solução estoque de $3,91 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI em acetonitrila, para uma concentração final de $2,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Essa amostra foi chamada de branco fortificado.

As taxas de recuperação de IMI nas duas amostras analisadas foram calculadas por meio da Equação 6:

$$\% \text{REC} = \frac{A_{\text{amostra}}}{A_{\text{BF}}} \times 100 \quad (6)$$

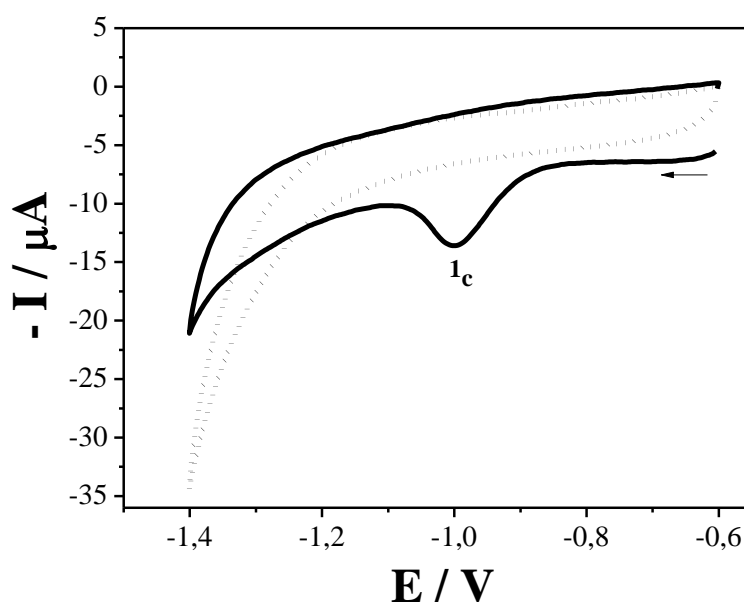
Em que A_{amostra} é a área do pico cromatográfico do IMI após os procedimentos de extração e A_{BF} é a área do pico cromatográfico no extrato do branco fortificado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico do imidacloprido

O estudo inicial do comportamento eletroquímico do IMI foi realizado por VC em tampão BR pH 7 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}, na faixa de potencial de $-0,55$ V a $-1,4$ V, empregando uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A Figura 6 mostra os voltamogramas típicos obtidos na ausência e na presença do IMI.

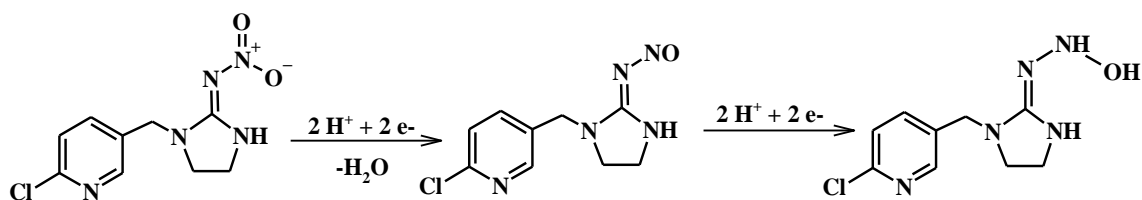
Figura 6 – Voltamogramas cíclicos obtidos sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão BR pH 7 na ausência (linha pontilhada) e na presença (linha sólida) de $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de IMI, $v = 10$ mV s⁻¹.



Fonte: Elaborado pela autora

Essa figura mostra que o voltamograma cíclico obtido na ausência de IMI (linha pontilhada) não apresentou nenhum processo eletroquímico na faixa de $-0,55$ V a $-1,2$ V, indicando que o eletrólito de suporte não é eletroativo nessa faixa de potencial. Na faixa de potencial de $-1,2$ V a $-1,4$ V foi observado um processo característico de desprendimento de hidrogênio. Já o voltamograma obtido na presença de IMI (linha sólida) apresentou um processo de redução bem definido (I_c), com potencial de pico catódico (E_{pc}) igual a $-0,99$ V. Uma vez que nenhum processo de oxidação foi observado ao mudar o sentido da varredura, indica que a redução do IMI é um processo irreversível (BRETT; BRETT 1993). A redução eletroquímica do IMI está associada à redução do grupo nitro presente na molécula desse composto (LEZI; ECONOMOU, 2015; CHEN et al., 2013; FRY, 1989), Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo para a reação de redução do IMI.

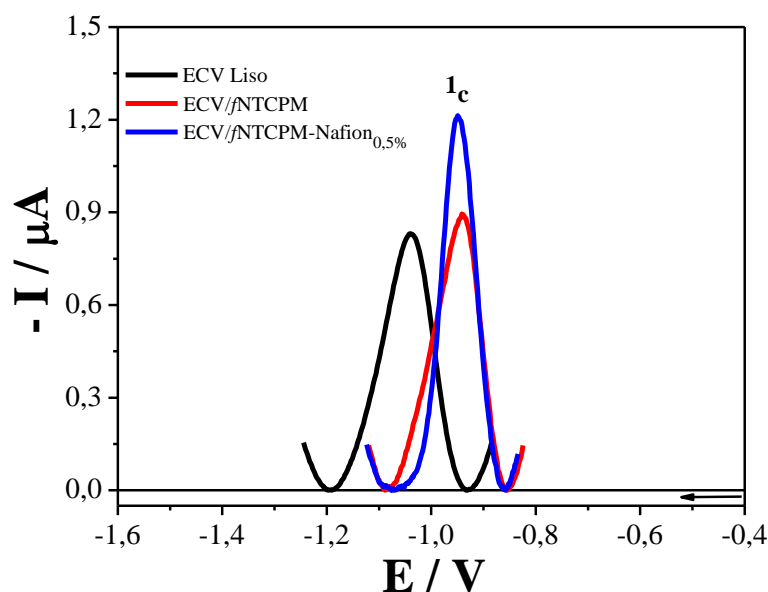


Fonte: Adaptado de Majidi e Ghaderi (2017)

4.2 Caracterização eletroquímica das diferentes configurações eletródicas

A caracterização eletroquímica das diferentes modificações do ECV foi realizada por VOQ em tampão BR pH 7 a fim de avaliar suas influências sobre a reação redox do IMI, Figura 8.

Figura 8 – Voltamogramas de onda quadrada para IMI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidos sobre ECV liso, ECV/*f*NTCPM e ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão BR pH 7. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela autora

A partir da Figura 8 pode-se observar que, sobre o ECV liso, o IMI sofreu redução eletroquímica em $E_{pc} = -1,04 \text{ V}$ e $I_{pc} = -0,83 \mu\text{A}$. Após a modificação da superfície do ECV com a suspensão de *f*NTCPM, observou-se um deslocamento do E_{pc} do processo 1_c para potenciais mais positivos e um aumento na intensidade da I_{pc} ($E_{pc} = -0,94 \text{ V}$, $I_{pc} = -0,89 \mu\text{A}$). Após a adição de Nafion[®] á suspensão de *f*NTCPM observou-se um aumento na intensidade da I_{pc} do processo 1_c ($I_{pc} = -1,21 \mu\text{A}$) e uma melhor definição do pico voltamétrico, expressa pelo seu baixo valor de largura de meia altura ($\Delta E_{p/2} = 0,07 \text{ V}$). Os valores de E_{pc} , I_{pc} e $\Delta E_{p/2}$ para cada uma das configurações eletródicas estão sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de E_{pc} , I_{pc} e $\Delta E_{p/2}$ para ECV Liso, ECV/ f NTCPM e ECV/ f NTCPM-Nafion_{0,5%}.

Configuração Eletródica	E_{pc} (V)	I_{pc} (μA)	$\Delta E_{p/2}$ (V)
ECV Liso	-1,04	-0,83	0,11
ECV/ f NTCPM	-0,94	-0,89	0,10
ECV/ f NTCPM-Nafion _{0,5%}	-0,94	-1,21	0,07

Fonte: Elaborado pela autora

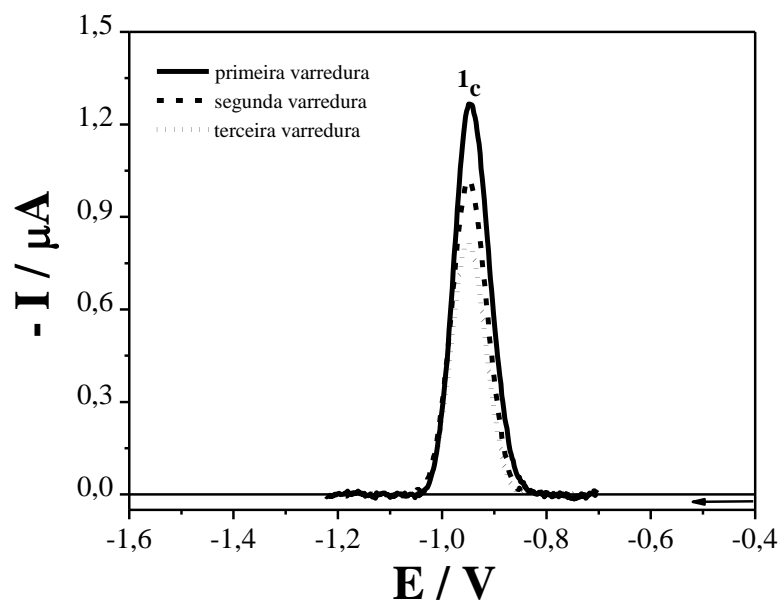
O aumento observado nas intensidades da I_{pc} e o deslocamento do E_{pc} do processo 1_c para potenciais mais positivos ocorreram devido à excelente condutividade elétrica e alta área superficial dos NTCPMs (VASEASHTA; MIHAILESCU, 2008; BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005), que aumentaram a atividade electrocatalítica frente à redução do IMI, facilitando a transferência de elétrons entre o IMI e a superfície do eletrodo modificado. Adicionalmente, como observado na Figura 8, a associação dos f NTCPM com Nafion[®] não prejudicou as propriedades electrocatalíticas dos NTC. O papel do Nafion[®] está associado ao aumento da intensidade do sinal analítico e minimização da interferência de espécies electroativas, apresentando propriedades excelentes como estabilidade química, mecânica, térmica e alta condutividade, características que os torna adequado para a produção de filmes diversos (PINHEIRO; RAIMUNDO JR., 2005). Essa matriz polimérica foi adicionada à suspensão de f NTCPM com o objetivo de melhorar a solubilidade e dispersibilidade destes em dimetilformamida e conseqüentemente proporcionar um recobrimento mais efetivo e homogêneo da superfície do ECV. A configuração ECV/ f NTCPM-Nafion_{0,5%} forneceu os melhores resultados em termos de sensibilidade e seletividade para a determinação do IMI e foi utilizada em todas os experimentos subsequentes.

A fim de avaliar a repetibilidade das medidas voltamétricas empregando a configuração eletródica ECV/ f NTCPM-Nafion_{0,5%}, voltamogramas de onda quadrada sucessivos foram registrados em tampão BR pH 7, Figura 9. Essa figura mostra que a intensidade da I_{pc} do processo 1_c diminuiu com as varreduras sucessivas, o que provavelmente está associado à adsorção dos produtos de redução não electroativos do IMI que bloqueiam a superfície e reduzem a área efetiva do eletrodo modificado (LIU, et al., 2014).

Com o objetivo de aumentar a sensibilidade e garantir a repetibilidade das medidas voltamétricas, antes do registro dos voltamogramas de onda quadrada condicionou-se a superfície do eletrodo empregando-se um potencial de condicionamento de $-0,6$ V por 180 s, seguido por agitação por 60 s na célula electroquímica contendo eletrólito de suporte e IMI. A

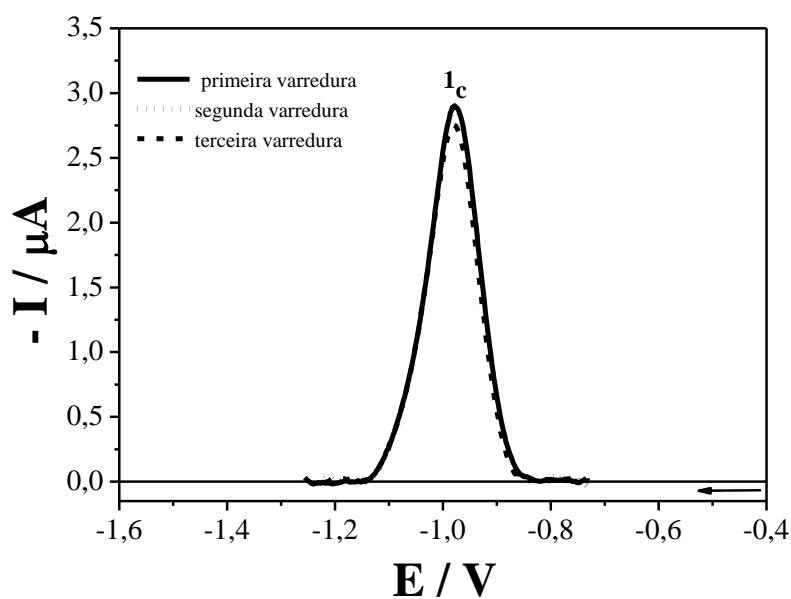
Figura 10 mostra os voltamogramas de onda quadrada sucessivos obtidos para o IMI sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão BR pH 7 após condicionamento em $-0,6$ V por 180 s.

Figura 9 – Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para IMI $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ obtidos sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão BR pH 7. Condições: $f = 10$ s⁻¹, $a = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 10 – Voltamogramas de onda quadrada sucessivos para IMI $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ obtidos sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão BR pH 7 após condicionamento em $-0,6$ V por 180 s. Condições: $f = 10$ s⁻¹, $a = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV.



Fonte: Elaborado pela autora

A partir da Figura 10 observa-se que a intensidade da I_{pc} do processo 1_c aumentou, em torno de 2,4 vezes, em relação à intensidade de corrente obtida sem o processo de condicionamento e que a repetibilidade das medidas voltamétricas sucessivas foi garantida após condicionamento da superfície do eletrodo entre cada varredura de potencial. Assim, em todas as análises subsequentes realizadas por VOQ condicionou-se o eletrodo em $-0,6$ V por 180 s.

4.3 Caracterização morfológica das diferentes configurações eletródicas

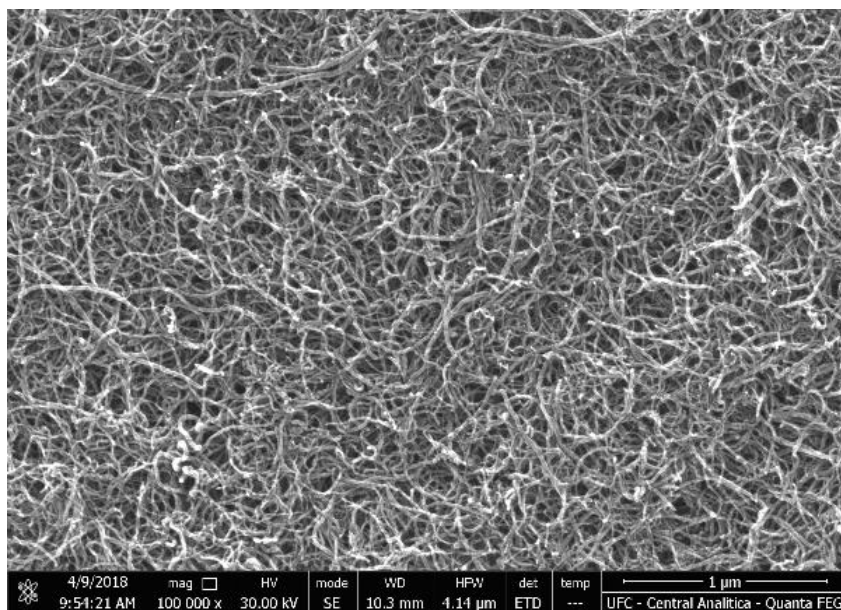
A caracterização morfológica dos eletrodos modificados foi avaliada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 11 exibe as imagens obtidas para o ECV modificado com f NTCPM (A) e f NTCPM-Nafion_{0,5%} (B).

As imagens A e B mostram que os filmes formados recobriram a superfície do ECV. A morfologia do filme de f NTCPM, imagem A, é caracterizada por uma estrutura tubular e emaranhada peculiar, resultante das interações π - π entre os nanotubos. A imagem B indica que a morfologia do filme de f NTCPM-Nafion_{0,5%} é mais dispersa, homogênea, uniforme e ordenada, devido ao envolvimento da cadeia polimérica do Nafion[®] em torno dos tubos, por meio de interações não covalentes (interações π - π , forças de van der Waals ou interações eletrostáticas) (AJAYAN; TOUR, 2007).

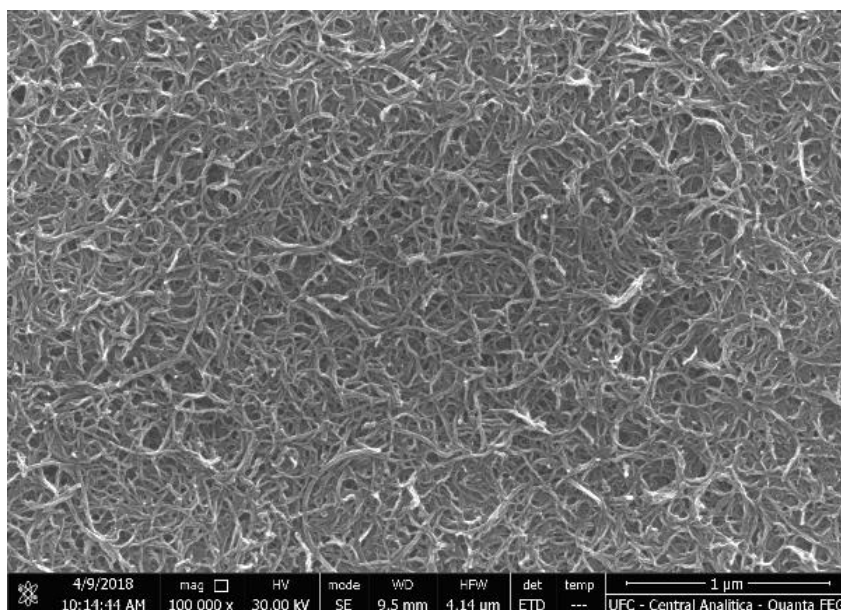
A maior dispersão observada no filme de f NTCPM-Nafion_{0,5%} pode ser atribuída ao alto nível de compatibilidade entre os grupos ácido sulfônico presentes na estrutura do Nafion[®] e grupos $-COOH$ presentes nos f NTCPM (CELE, et al., 2010), provenientes da funcionalização em meio ácido descrita na seção 3.3.1.2. Outro fator que contribui para uma maior dispersibilidade é a redução das interações de van der Waals entre os nanotubos após a funcionalização, em que os grupos de ácido carboxílico promovem a repulsão eletrostática que ajuda a dispersar os tubos homogeneamente na matriz de Nafion[®] (CELE; RAY, 2015).

Figura 11 – Imagens obtidas por MEV para o ECV modificado com *f*NTCPM (A) e *f*NTCPM-Nafion_{0,5%} (B) com ampliações de 100000 x.

A



B



Fonte: Elaborado pela autora

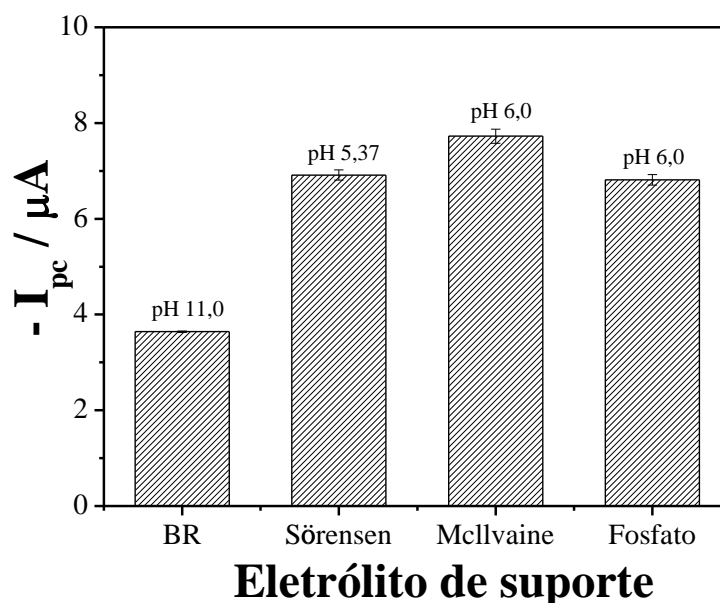
4.4 Otimização dos parâmetros experimentais

4.4.1 Estudo do eletrólito de suporte e do pH

A influência do eletrólito de suporte e do pH no E_{pc} e I_{pc} do processo 1_c do IMI foi investigada por VOQ sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%}, na faixa tamponante das seguintes soluções tampão: BR (pH 3 a 11), Sörensen (5 a 8), fosfato de potássio-hidróxido de

sódio/Ringer (Fosfato) (pH 6 a 12) e McIlvaine (pH 3,0 a 8,0). A Figura 12 mostra as maiores intensidades das I_{pc} para o processo 1_c obtidas a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados para o IMI nos quatro eletrólitos de suporte citados acima em diferentes valores de pH.

Figura 12 – Gráfico de barras dos maiores valores de corrente em cada eletrólito de suporte obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond}} = 180 \text{ s}$.

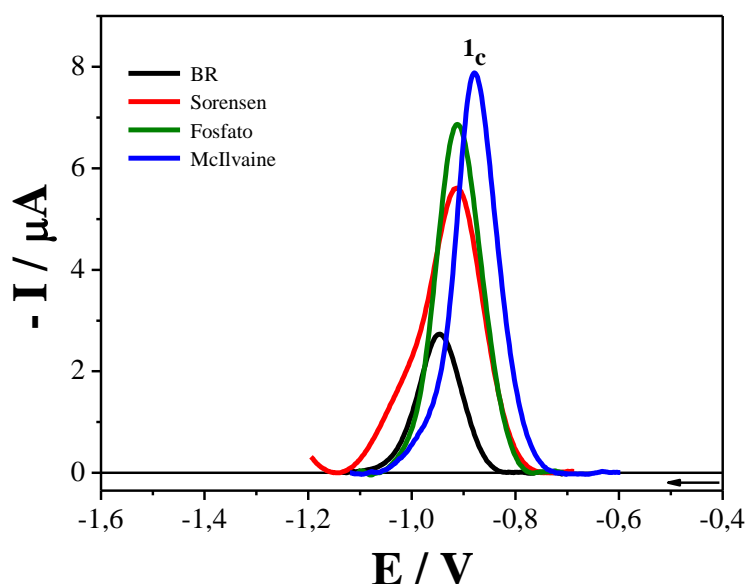


Fonte: Elaborado pela autora

Os maiores valores de I_{pc} para o processo 1_c em tampão BR, Sörensen, McIlvaine e Fosfato foram obtidos em valores de pH iguais a 11, 5,37, 6 e 6 respectivamente. E, dentre os quatro eletrólitos de suporte investigados, a intensidade máxima da I_{pc} para o processo 1_c foi obtida em tampão McIlvaine pH 6.

A Figura 13 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos em pH 6 para os quatro eletrólitos de suporte investigados. O voltamograma obtido em tampão McIlvaine pH 6, além de apresentar maior intensidade de I_{pc} para o processo 1_c , apresentou um E_{pc} menos negativo e um menor valor de $\Delta E_{p/2}$ (0,093; 0,092; 0,108 e 0,128 V para os tampões BR, McIlvaine, Fosfato e Sörensen, respectivamente). Tais resultados indicam que o eletrólito de suporte otimizado foi o tampão McIlvaine pH 6, pois os valores de I_{pc} , E_{pc} e $\Delta E_{p/2}$ possibilitaram um aumento de sensibilidade e seletividade, facilitando a determinação de IMI sobre o eletrodo modificado.

Figura 13 – Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão BR, Sørensen, McIlvaine e Fosfato em pH 6 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond}} = 180 \text{ s}$.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 14A exibe os voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine em diferentes valores de pH (3 a 8). A I_{pc} para o processo $1c$ variou de forma aleatória com o aumento do pH, apresentando valores máximos em pH 6 e 8. Como as intensidades de I_{pc} para o IMI em ambos os valores de pH foram praticamente iguais, o pH 6 foi escolhido como otimizado, conforme discussão anterior, por apresentar um E_{pc} menos negativo, o que favorece a redução do IMI sobre o eletrodo modificado.

A Figura 14B ilustra a dependência do E_{pc} e I_{pc} do processo $1c$ com o pH, cujos valores foram obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 14A. Observa-se que o E_{pc} é deslocado para valores mais negativos com o aumento do pH, um indicativo de que prótons participam do mecanismo da reação de redução do IMI (ZHAO et al., 2017). Para o processo $1c$, uma relação linear entre E_{pc} e pH, na faixa de pH de 3 a 8, foi obtida com um coeficiente de correlação (r) = 0,995 e equação da reta igual a $E_{pc} = -0,711 (\pm 0,01) - 0,0283 (\pm 0,0018) \text{ pH}$. Zhao et al. (2017) obtiveram uma relação linear semelhante e igual a $E_{pc} = -0,710 - 0,0300 \text{ pH}$.

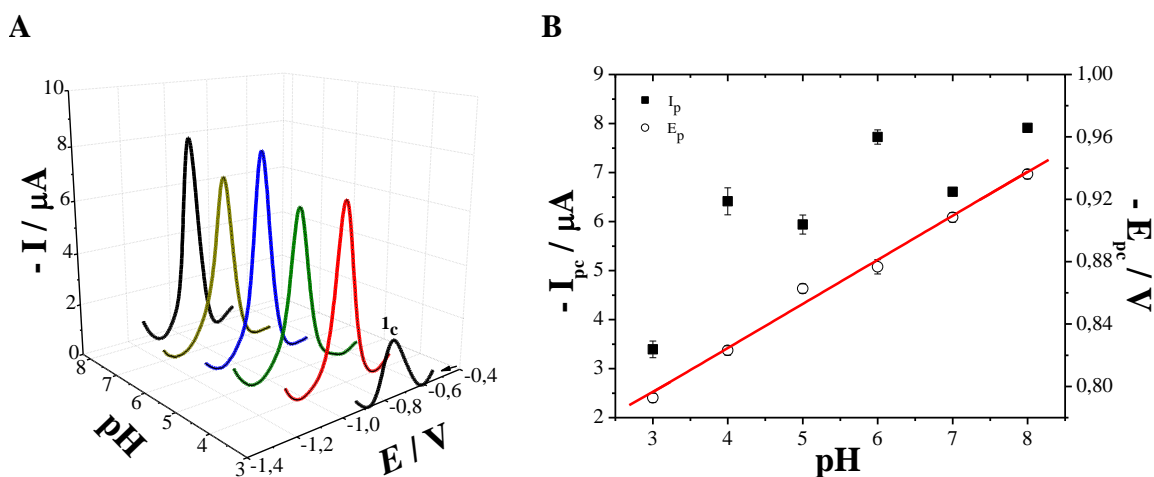
O número de prótons que participam da reação de redução do IMI pode ser calculado a partir da Equação 7: (COMPTON; BANKS, 2007).

$$E_p = E_{p0} - 0,0592m/n \text{ pH} \quad (7)$$

Em que E_p é o potencial de pico, E_{p0} é o potencial de pico a $\text{pH} = 0$ que é igual ao intercepto da reta obtida pela relação entre E_p e pH , m e n são, respectivamente, o número de prótons e elétrons que participam da reação de redução.

O termo $0,0592m/n$ da Equação 7 é igual ao coeficiente angular da reta obtida da relação entre E_{pc} e pH na Figura 14B, cujo valor é 0,0283. Desse modo, o número de elétrons transferidos é dobro do número de prótons participantes da reação eletroquímica. Considerando que o número total de elétrons que levam à formação do processo 1_c do IMI é 4 (SI et al., 2016), o valor de m calculado foi igual a 1,91, valor muito próximo de 2, que é a quantidade de prótons envolvida em cada uma das duas etapas da reação de redução do grupo nitro presente na estrutura do IMI para o intermediário hidroxilamínico (SI et al., 2016; LEI et al., 2013). O possível mecanismo de redução do IMI foi apresentado na Figura 7. Considerando que há liberação de água na primeira etapa do mecanismo, o número total de prótons que participam da reação de redução é igual a 2.

Figura 14 – A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI em tampão McIlvaine em diferentes valores de pH . Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond}} = 180 \text{ s}$. B) Variação dos valores de E_p e I_p com o pH . Esses dados foram obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada da Figura 14A.



Fonte: Elaborado pela autora

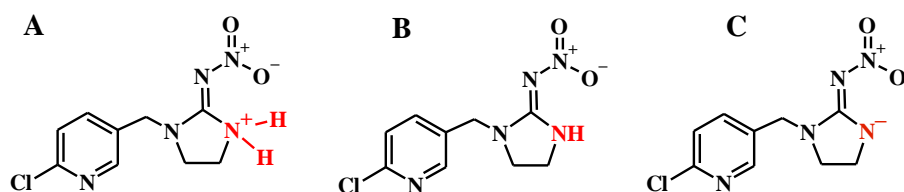
De acordo com a literatura, em meios próticos, os nitrocompostos aromáticos, nitroimidazóis e derivados sofrem redução eletroquímica, devido à facilidade de acepção de elétrons pelo grupo nitro, gerando dois processos característicos: o primeiro corresponde à redução por 4 elétrons do grupo nitro para formação de um intermediário hidroxilamínico e o segundo, em potenciais mais negativos, corresponde à redução por dois elétrons desse intermediário para formação de um derivado amino (MOSCHETO, et al., 1984; SQUELA, et

al., 2001; DOS SANTOS, 2007.). O IMI é semelhante estruturalmente aos nitroimidazóis, possuindo uma ligação CN entre o anel imidazólico e o grupo nitro. Dessa forma, sofre um processo de redução eletroquímica semelhante ao descrito anteriormente.

O primeiro processo eletroquímico relatado é o processo 1_c para o IMI, detectado nos voltamogramas registrados no presente trabalho. No entanto, o segundo processo relatado não foi observado para o IMI nos voltamogramas cíclicos e de onda quadrada registrados, na faixa de potencial utilizada. Porém, alguns trabalhos publicados na literatura relatam o registro desse processo eletroquímico, ao investigarem a redução do IMI sobre diferentes eletrodos (MAJIDI; BAJ; BAMOROWAT, 2016; MAJIDI; GHADERI, 2017; VILCHEZ, et al., 1999).

Chamberlain et al. (1996) determinaram valores de pK_a iguais a 1,56 e 11,1 para a molécula de IMI protonada e desprotonada, respectivamente. Tomizawa et al. (2003) propuseram estruturas para a molécula de IMI em meio ácido, neutro e alcalino, Figura 15. Em pH 6 a espécie predominante é aquela representada pela Figura 15B.

Figura 15 – Estruturas da molécula de IMI em meio ácido (A), neutro (B) e alcalino (C).



Fonte: Adaptado de Moreira et.al (2016)

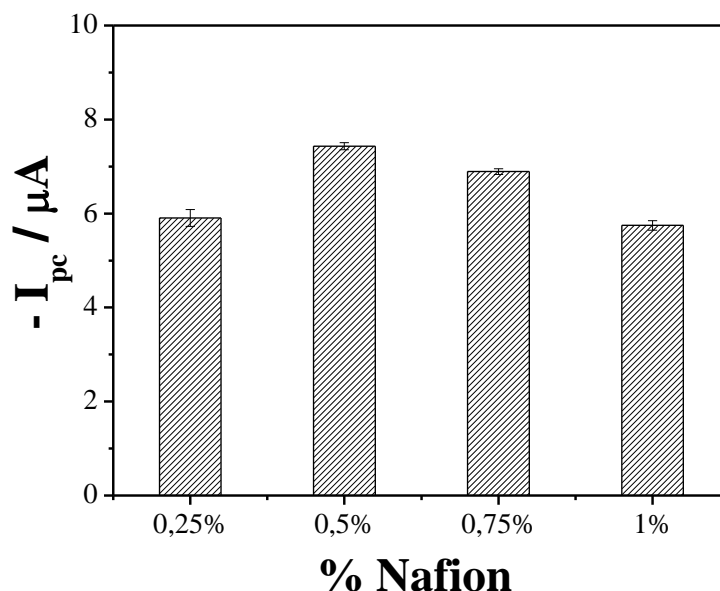
4.4.2 Influência da quantidade de Nafion®

A fim de avaliar a influência da quantidade de Nafion® na suspensão de *f*NTCPM sobre a intensidade da I_{pc} do processo 1_c do IMI, voltamogramas de onda quadrada foram registrados em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion® com diferentes porcentagens de Nafion® (0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0%). As intensidades da I_{pc} obtidas em cada concentração de Nafion® estão representadas na Figura 16.

Essa figura mostra que a intensidade da I_{pc} aumentou até 0,50% de Nafion® e, em seguida, diminuiu. O aumento observado na I_{pc} se deve à facilidade de transferência de carga na presença do polímero, caracterizado por possuir alta condutividade elétrica. No entanto, a concentração de Nafion® na suspensão modificante determina a espessura do filme polimérico formado e a diminuição da intensidade da I_{pc} para concentrações de Nafion® acima de 0,50% pode ser atribuída à formação de um filme cada vez mais espesso, que proporciona um aumento

da resistividade (COUTO; QUINAZ, 2016). Assim, a suspensão de fNTCPMs contendo 0,50% de Nafion[®] foi a otimizada, pois forneceu intensidade máxima de I_{pc} para o processo 1_c do IMI.

Figura 16 – Gráfico da %Nafion[®] vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados para IMI $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão McIlvaine pH 6, com $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{cond}} = 180 \text{ s}$.



Fonte: Elaborado pela autora

4.5 Estudo das componentes de corrente para o imidacloprido

A análise das componentes de corrente da VOQ possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por VC, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas e maximização das correntes faradaicas (DE SOUZA et al., 2004).

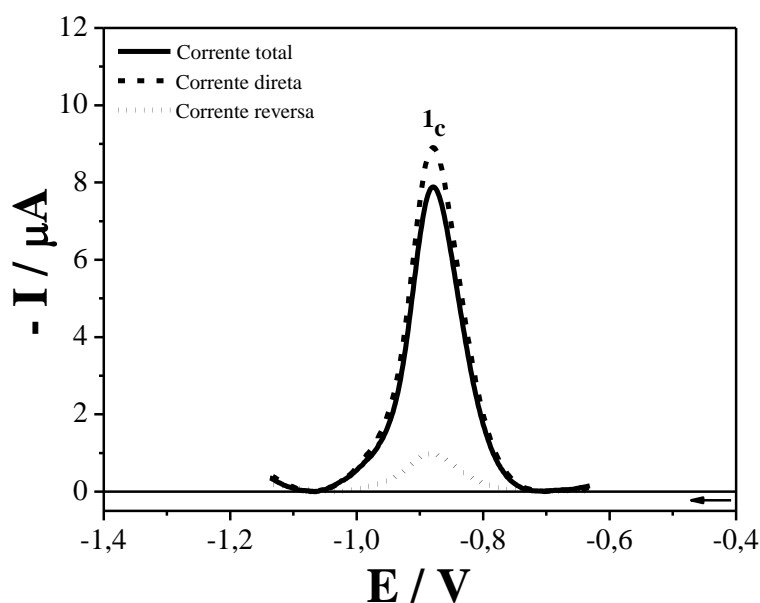
Na VOQ as componentes de corrente são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante ou total (I_t), que corresponde à diferença entre a corrente registrada no final do pulso de potencial direto (do inglês, I_f – *forward current*) e a corrente registrada no final do pulso de potencial reverso (do inglês, I_b – *backward current*) (MIRCESKI; LOVRIC; LOVRIC, 2007). A Figura 17 mostra as componentes de corrente para o processo 1_c do IMI.

A componente de corrente reserva apresentou intensidade de corrente mínima frente às intensidades de corrente das componentes direta e total. Além disso, observou-se que a componente de corrente reversa tem o mesmo sinal da componente de corrente direta, uma vez que o pulso de potencial no sentido reverso não consegue oxidar o produto da reação, mas continua a favorecer a reação de redução do IMI. Como $I_t = I_f - I_b$, a intensidade de corrente da

componente total é menor que a intensidade de corrente da componente direta, cuja diferença é de aproximadamente 10%. Essas observações indicam que a reação redox do IMI é irreversível (MIRCESKI; LOVRIC; LOVRIC, 2007), assim como observado pela técnica de VC.

A componente de corrente total foi escolhida para o desenvolvimento da metodologia analítica para detecção e quantificação de IMI utilizando ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}.

Figura 17 – Componentes de corrente obtidas para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond}} = 180 \text{ s}$.



Fonte: Elaborado pela autora

4.6 Otimização dos parâmetros da VOQ

A análise dos parâmetros característicos da VOQ torna possível a avaliação cinética e mecanística do processo eletroquímico em estudo (MACHADO; DE SOUZA; AVACA, 2003). A otimização de tais parâmetros visa à obtenção de maiores sensibilidade e seletividade para o método analítico proposto. Os seguintes parâmetros foram avaliados e otimizados: $E_{\text{cond.}}$, $t_{\text{cond.}}$, f , a e ΔE_s .

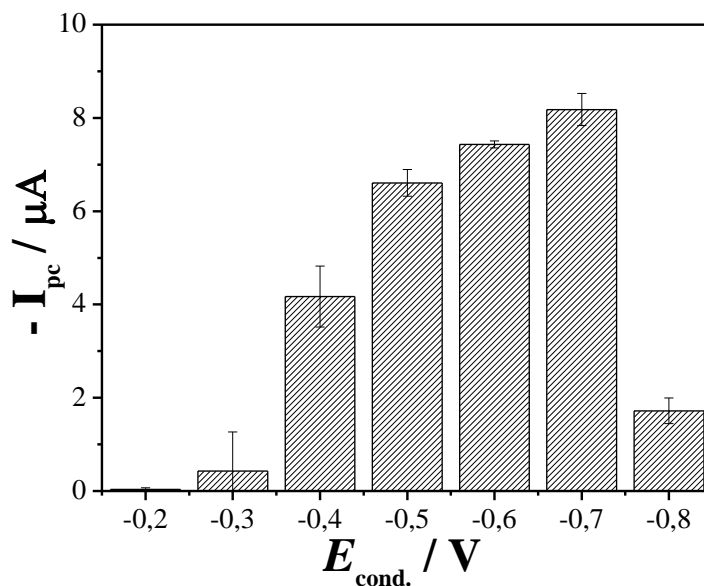
4.6.1 Potencial e tempo de condicionamento

O $E_{\text{cond.}}$ e o $t_{\text{cond.}}$ podem influenciar significativamente a resposta voltamétrica do composto em análise. Nos casos em que ocorrem o fenômeno da adsorção, a acumulação de espécies sobre a superfície do eletrodo de trabalho é uma maneira simples e eficiente de aumentar a sensibilidade da detecção (LIU et al., 2014).

A influência do $E_{\text{cond.}}$ sobre a I_{pc} do processo 1_c do IMI foi investigada utilizando-se um $t_{\text{cond.}}$ fixo de 180 s. Voltamogramas de onda quadrada para o IMI obtidos em tampão McIlvaine

pH 6 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} foram registrados com aplicação de diferentes valores de $E_{\text{cond.}}$ ($-0,2$ V a $-0,8$ V). As intensidades da I_{pc} obtidas em cada aplicação de potencial estão representadas na Figura 18.

Figura 18 – Gráfico de $E_{\text{cond.}}$ vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}, após condicionamento em diferentes valores de potencial por 180 s. Condições: $f = 10$ s⁻¹, $a = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV.



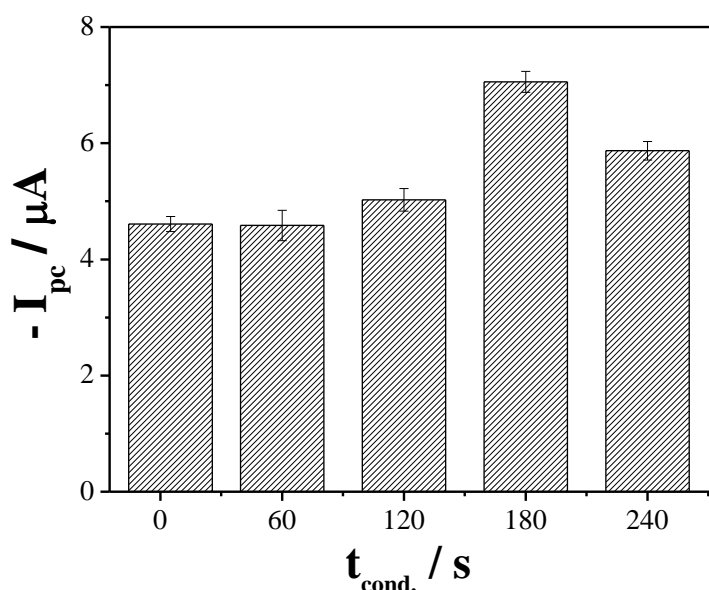
Fonte: Elaborado pela autora

Observa-se que a intensidade da I_{pc} aumentou com o aumento do valor do $E_{\text{cond.}}$ até $-0,7$ V e em seguida diminuiu. Apesar da aplicação desse potencial ter fornecido intensidade máxima para a I_{pc} , os valores de I_{pc} não foram estabilizados com as varreduras sucessivas, dificultando a repetibilidade das medidas voltamétricas. Em termos do desvio padrão relativo, a repetibilidade para 10 varreduras sucessivas ficou em torno de 7,62%. Por comparação desses resultados com os obtidos para os voltamogramas registrados com a aplicação de $E_{\text{cond.}} = -0,6$ V, observou-se que os valores de I_{pc} foram estabilizados com as varreduras sucessivas e a repetibilidade, em termos do desvio padrão relativo, ficou em torno de 2,21%.

Adicionalmente, os valores de $\Delta E_{\text{p}/2}$ para os voltamogramas registrados com aplicação de $E_{\text{cond.}} = -0,7$ V ($\Delta E_{\text{p}/2} = 0,1$ V) foram maiores que os obtidos para os voltamogramas registrados com aplicação de $E_{\text{cond.}} = -0,6$ V ($\Delta E_{\text{p}/2} = 0,08$ V). Apesar da aplicação de $E_{\text{cond.}} = -0,7$ V fornecer uma intensidade de I_{pc} maior, o $E_{\text{cond.}} = -0,6$ V foi escolhido como otimizado, pois forneceu melhores resultados em termos de repetibilidade e seletividade para a determinação do IMI sobre o eletrodo modificado.

A influência do $t_{\text{cond.}}$ sobre a I_{pc} do processo 1_c do IMI também foi investigada empregando-se um $E_{\text{cond.}} = -0,6$ V. Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o IMI em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} foram registrados em diferentes valores de $t_{\text{cond.}}$ (5 s a 240 s), Figura 19.

Figura 19 – Gráfico de $t_{\text{cond.}}$ vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}, após condicionamento em $-0,6$ V por diferentes tempos. Condições: $f = 10$ s⁻¹, $a = 50$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV.



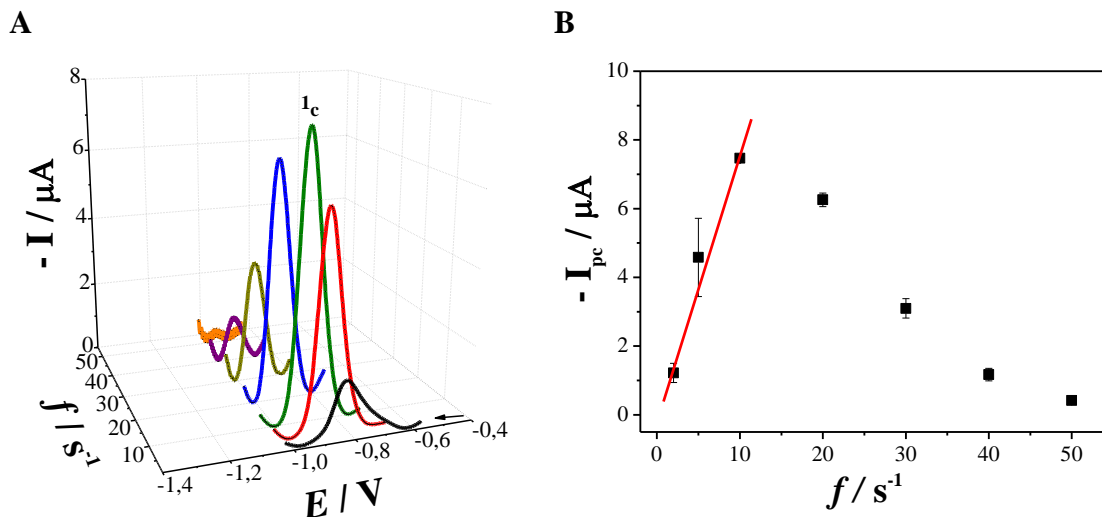
Fonte: Elaborado pela autora

Essa figura mostra que com o aumento do $t_{\text{cond.}}$ a intensidade da I_{pc} aumentou até 180 s e, em seguida, diminuiu. Essa redução ocorreu, provavelmente, devido à saturação da superfície do eletrodo modificado. A intensidade máxima de I_{pc} para o processo 1_c foi obtida para $t_{\text{cond.}} = 180$ s, sendo esse o $t_{\text{cond.}}$ otimizado, pois forneceu sensibilidade máxima para a determinação do IMI sobre o eletrodo modificado.

4.6.2 Frequência de aplicação dos pulsos de potencial

Na VOQ a f é um parâmetro cinético importante, pois juntamente com o ΔE_s fornece a velocidade de varredura da técnica (BARD; FAULKNER, 2001; MIRCESKI; LOVRIC; LOVRIC, 2007). A fim de avaliar a influência da f sobre a resposta eletroquímica do IMI, voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} foram obtidos em diferentes valores de f (2 s⁻¹ a 50 s⁻¹), Figura 20A.

Figura 20 – A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} em diferentes valores de frequência ($2 - 50 \text{ s}^{-1}$). Condições: $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Gráfico de f vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas da Figura 20A.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 20A mostra que o E_{pc} e a I_{pc} do processo 1_{c} do IMI foram influenciados pela variação da f . O E_{pc} foi deslocado para valores mais negativos com o aumento da f e a intensidade da I_{pc} aumentou até $f = 10 \text{ s}^{-1}$ e, em seguida, diminuiu. Esse deslocamento pode ter ocorrido devido ao aumento da resistência à transferência de elétrons com o aumento de f (que leva ao aumento da velocidade de varredura).

A Figura 20B apresenta a relação obtida entre f e I_{pc} e observa-se que a intensidade da I_{pc} para o processo 1_{c} aumentou linearmente apenas em baixos valores de f . Esse resultado confirma que o IMI sofre redução irreversível sobre a superfície do eletrodo modificado (MIRCESKI; LOVRIC; LOVRIC, 2007). A intensidade máxima de I_{pc} para o processo 1_{c} foi obtida para $f = 10 \text{ s}^{-1}$, sendo essa a frequência otimizada para a determinação do IMI sobre o eletrodo modificado.

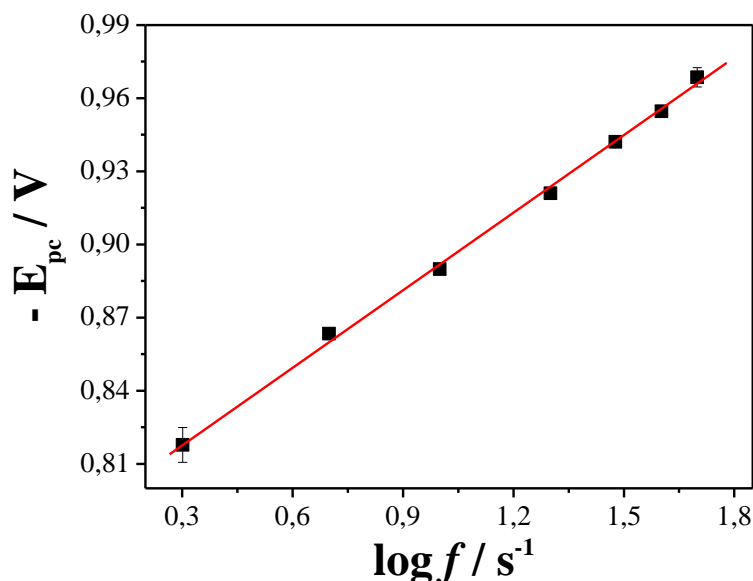
Para reações redox irreversíveis que ocorrem com adsorção de reagente ou produto, o E_{p} é uma função linear do $\log f$ (MIRCESKI; LOVRIC; LOVRIC, 2007), de acordo com a Equação 8.

$$\left(\frac{\Delta E_{\text{p}}}{\Delta \log f} \right) = \frac{-2,3RT}{\alpha nF} \quad (8)$$

Para o processo 1_{c} do IMI, a relação linear entre $\log f$ e E_{pc} , Figura 21, forneceu equação da reta igual a $E_{\text{pc}} = -0,786 (\pm 0,0062) - 0,105 (\pm 0,0049) \log f$, com $r = 0,999$. A partir do coeficiente angular obtido, 0,105, e considerando $n = 4$ elétrons, $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298$

K e $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, o valor de α foi calculado a partir da Equação 8, sendo igual a 0,141. O α é um parâmetro cinético importante e está relacionado à medida da simetria da barreira de energia da reação redox, cujo valor ideal é 0,5. No entanto, em muitos casos, α afasta-se da idealidade (BARD; FAULKNER, 2001). O valor de $\alpha = 0,141$ indica que a etapa determinante da velocidade de reação de redução do IMI é irreversível.

Figura 21 – Gráfico de $\log f$ vs. E_{pc} obtido a partir dos voltamogramas da Figura 20A.



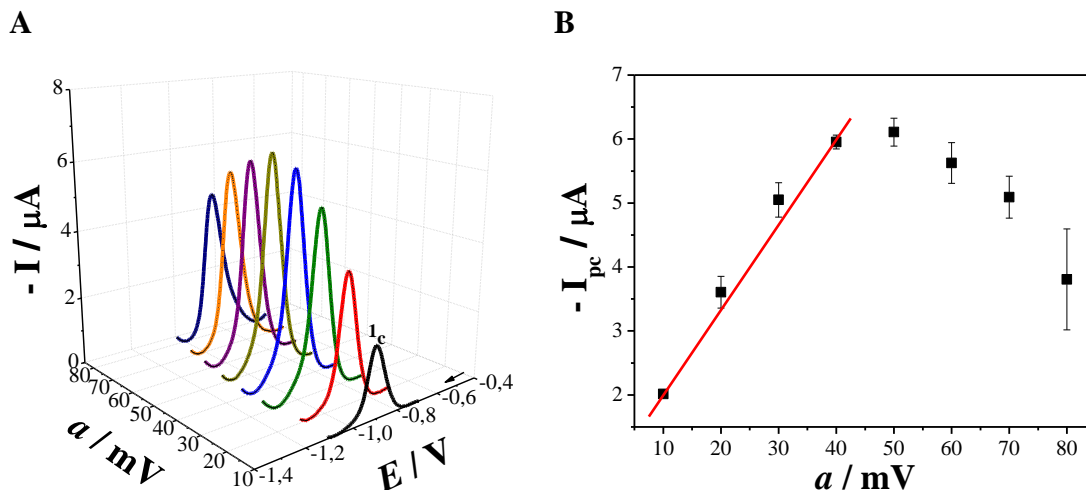
Fonte: Elaborado pela autora

4.6.3 Amplitude dos pulsos de potencial

Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} foram obtidos em diferentes valores de a (10 mV a 80 mV), Figura 22A, a fim de avaliar a influência desse parâmetro sobre a resposta eletroquímica do IMI. A partir desses voltamogramas gráficos de a vs. I_{pc} foram construídos, Figura 22B.

Ao analisar a Figura 22A, observa-se que tanto o E_{pc} quanto a I_{pc} variaram com a . O E_{pc} manteve-se constante até $a = 30 \text{ mV}$, deslocando-se para valores de potencial menos negativos com o aumento de a . A diferença de potencial (ΔE_p) entre o voltamograma registrado para $a = 10 \text{ mV}$ e o registrado para $a = 80 \text{ mV}$ foi de 44 mV. Segundo o modelo teórico para a aplicação da VOQ, para reações totalmente irreversíveis, a largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) é independente de a se $\Delta E_p > 20 \text{ mV}$ para adsorção do reagente e $\Delta E_p > 40 \text{ mV}$ para adsorção do produto e reagente (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). A Tabela 5 apresenta os valores de $\Delta E_{p/2}$ para cada valor de a . A relação entre $\Delta E_{p/2}$ e α é estabelecida por meio da Equação 9:

Figura 22 – A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} em diferentes valores de amplitude de pulso (10 – 80 mV). Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Gráfico de a vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada da Figura 22A.



Fonte: Elaborado pela autora

$$\Delta E_{p/2} = \frac{63,5}{\alpha n} \text{ (mV)} \quad (9)$$

Considerando que o valor médio de $\Delta E_{p/2}$ obtido da Tabela 5 é igual a 95,62 mV e $n = 4$ elétrons, o valor de α pode ser novamente calculado. O valor obtido foi igual a 0,166, relativamente próximo do valor obtido por meio da relação entre $\log f$ e E_{pc} , conforme a seção 4.6.2.

A Figura 22B mostra que a intensidade da I_{pc} do processo 1_c aumentou linearmente com a até $a = 40 \text{ mV}$, seguida por um aumento não linear até $a = 50 \text{ mV}$. Para valores de a superiores a 50 mV, houve um decréscimo contínuo na intensidade da I_{pc} do processo 1_c. A relação linear entre a e I_{pc} em pequenos valores de a é mais uma confirmação de que a reação redox é totalmente irreversível e que ocorre com adsorção de reagente ou produto (LOVRIC; LOVRIC; MURRAY, 1988). Como a intensidade de I_{pc} para o processo 1_c aumentou linearmente até $a = 40 \text{ mV}$, esse valor foi escolhido como otimizado.

Tabela 5 – Valores de largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 22A.

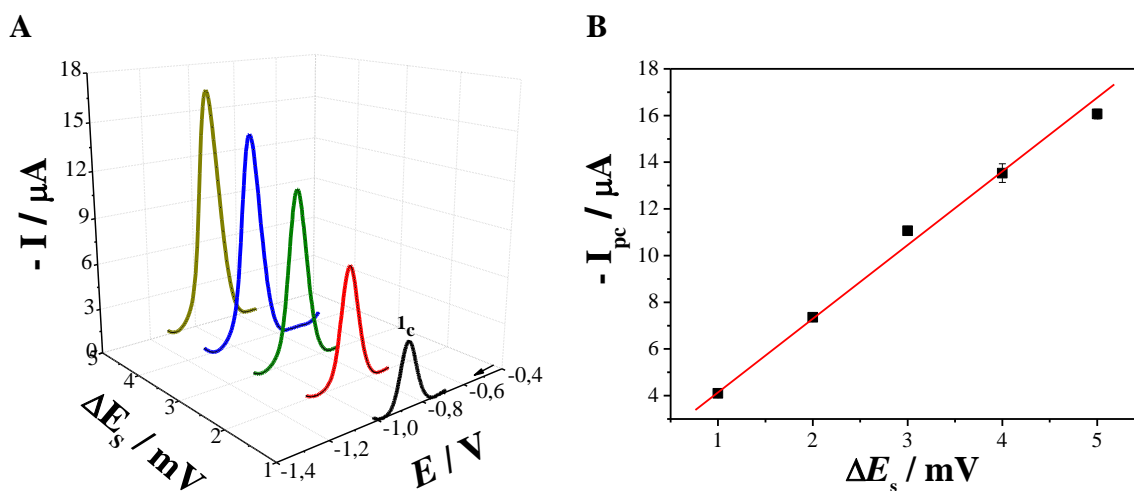
a (mV)	$\Delta E_{p/2}$ (V)
10	0,091
20	0,091
30	0,093
40	0,095
50	0,096
60	0,097
70	0,099
80	0,103

Fonte: Elaborado pela autora

4.6.4 Incremento de potencial

Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%} foram obtidos em diferentes valores de ΔE_s (1 a 5 mV), Figura 23A, a fim de avaliar a influência desse parâmetro na reação redox do IMI sobre o eletrodo modificado. A partir desses voltamogramas gráficos de ΔE_s vs. I_{pc} foram construídos, Figura 23B.

Figura 23 – A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão McIlvaine pH 6 para $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IMI sobre ECV/*f*NTCPM-Nafion_{0,5%} em diferentes valores de incremento de potencial (1 – 5 mV). Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. B) Gráfico de ΔE_s vs. I_{pc} obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada da Figura 23A.



Fonte: Elaborado pela autora

O E_{pc} foi deslocado para valores de potenciais mais negativos, Figura 23A, e a intensidade da I_{pc} aumentou linearmente com o aumento do ΔE_s , Figura 23B. Segundo Machado, De Souza e Avaca (2003) na VOQ o aumento de ΔE_s melhora a sensibilidade analítica. Para reações redox totalmente irreversíveis que ocorrem com adsorção de reagente ou produto, a I_p é uma função linear tanto da f como do ΔE_s (LOVRIC; LOVRIC; MURRAY, 1988). No entanto, os valores de ΔE_s foram variados até 5 mV, pois em valores mais elevados os voltamogramas de onda quadrada perdem resolução, devido ao reduzido número de pontos e ao aumento progressivo dos valores de $\Delta E_{p/2}$, reduzindo a seletividade da análise. Para $\Delta E_s = 1, 2, 3, 4, e 5$ mV os valores de $\Delta E_{p/2}$ para o processo 1_c foram, respectivamente, iguais a 0,082, 0,089, 0,094, 0,097 e 0,10 V. Diante disso, o valor de $\Delta E_s = 5$ mV foi escolhido como otimizado para a determinação do IMI sobre o eletrodo modificado.

Em resumo, os parâmetros otimizados da técnica de VOQ são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros otimizados da técnica de VOQ para $4,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão McIlvaine pH 6.

Parâmetros	Valores otimizados
$E_{cond.}$	-0,6 V
$t_{cond.}$	180 s
f	10 s ⁻¹
a	40 mV
ΔE_s	5 mV

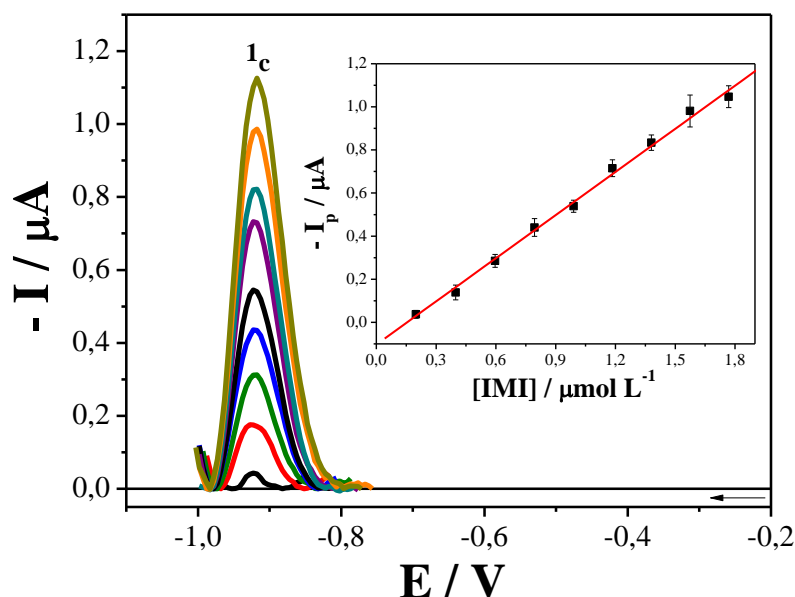
Fonte: Elaborado pela autora

4.7 Curvas de calibração e figuras de mérito

Após a otimização das condições experimentais e dos parâmetros da técnica de VOQ, voltamogramas de onda quadrada foram registrados sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} após sucessivas adições de IMI à célula eletroquímica contendo tampão McIlvaine pH 6, Figura 24. Essa figura mostra que o E_{pc} do processo 1_c não sofreu variação e que a intensidade da I_{pc} aumentou com o aumento da concentração de IMI. Uma relação linear entre a I_{pc} e a [IMI] foi observada na faixa de concentrações de $1,99 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $1,77 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, inserção da Figura 24. A equação da reta para a curva de calibração média obtida foi igual a $I_{pc} = -1,06 \times 10^{-7} (\pm 6,43 \times 10^{-9}) + 0,670 (\pm 8,73 \times 10^{-3})$ [IMI], com coeficiente de correlação $r = 0,998$, onde

($\pm 6,43 \times 10^{-9}$) e ($\pm 8,73 \times 10^{-3}$) são os intervalos de confiança a 95% do coeficiente linear e angular, respectivamente.

Figura 24 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos após sucessivas adições padrão de IMI (com concentrações variando de $1,99 \times 10^{-7}$ a $1,77 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹), registrados sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão McIlvaine pH 6. Condições: $f = 10$ s⁻¹, $a = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $E_{\text{cond.}} = -0,6$ V e $t_{\text{cond.}} = 180$ s. Inserção: Curva de calibração média obtida a partir dos valores de [IMI] e I_{pc} dos voltamogramas registrados.



Fonte: Elaborado pela autora

Os valores de LD e LQ foram calculados a partir das Equações 1 e 2 descritas na Seção 3.3.3.2, sendo, respectivamente, iguais a $3,74 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ (9,57 ppb) e $1,25 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ (32,0 ppb). Esses valores são menores que o LMR estabelecido para o IMI nas culturas de melão, via aplicação foliar, que é igual a 0,2 ppm (200 ppb). Dessa maneira, a metodologia desenvolvida no presente trabalho se mostra adequada para a determinação de IMI nessa matriz. Por outro lado, a Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde não estabelece VMP para o IMI no padrão de potabilidade da água. Mesmo sem valores máximos de referência, a determinação de IMI em amostras de água de torneira foi realizada.

Os valores de DPR para repetibilidade e precisão intermediária foram calculados a partir da Equação 3, descrita na Seção 3.3.3.2, sendo iguais a 4,38% e 4,16%, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com resoluções da ANVISA que estabelecem que os valores de DPR para repetibilidade e precisão intermediária devem ser menores ou iguais a 5%. Os resultados obtidos mostram que a metodologia proposta é precisa nas condições experimentais testadas.

A partir da equação da reta para a curva de calibração média, pode-se observar que o coeficiente linear ou intercepto apresentou valor negativo. O valor esperado ou teórico (μ) para

o intercepto no gráfico de [IMP] vs. I_{pc} [IMP] tende à zero a I_{pc} é nula. Com a finalidade de avaliar se existe diferença significativa entre o valor teórico e o obtido experimentalmente, um teste de significância, conhecido como teste t , foi utilizado (MILLER; MILLER, 2010). O parâmetro t foi calculado a partir da Equação 10.

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu)\sqrt{n}}{s} \quad (10)$$

Em que \bar{x} é a média dos valores de coeficiente linear obtidos, μ é o valor esperado ou teórico para o intercepto e igual a zero, n é o tamanho da amostra ou o número de experimentos realizados e s é o desvio padrão da média dos valores de coeficiente linear obtidos. Para um nível de significância de 95% e para $n = 9$ (ou seja, 8 graus de liberdade), o valor de t calculado foi igual a 37,9. O valor de t crítico, sob as mesmas condições, é igual a 2,31 (MILLER; MILLER, 2010). Como o valor de t calculado foi maior que o t crítico, a hipótese de nulidade do valor do intercepto foi rejeitada, sendo o seu valor obtido experimentalmente considerado em todos os cálculos de concentrações por meio da curva de calibração média obtida.

A Tabela 7 apresenta as figuras de mérito obtidas por VOQ, composta pela faixa linear, equação da curva de calibração média, intervalo de confiança do intercepto (IC_a), intervalo de confiança da inclinação (IC_b), coeficiente de correlação (R), desvio padrão do intercepto (DP_a), desvio padrão da inclinação (DP_b), LD, LQ, repetibilidade e precisão intermediária. Adicionalmente, essa tabela apresenta também os parâmetros obtidos por CLAE, para que possa ser avaliado o desempenho da metodologia eletroanalítica desenvolvida no presente trabalho com a metodologia clássica de análise do IMI.

Da análise da Tabela 7 observa-se que os valores de LD e LQ obtidos com a metodologia eletroanalítica proposta estão relativamente próximos dos valores obtidos por CLAE. As principais vantagens das técnicas eletroanalíticas se baseiam na precisão, alta sensibilidade, reprodutibilidade, rapidez, baixo consumo de reagentes e amostra e baixo custo operacional (FARGHALY; HAMEED, 2014). Adicionalmente, a miniaturização dos sistemas de análise, a possibilidade de medidas em tempo real no campo e a não exigência de etapas complexas de pré-tratamento das amostras são fatores que contribuem para que as técnicas eletroanalíticas sejam empregadas na determinação de uma grande variedade de compostos em matrizes diversas. A técnica de VOQ apresenta sensibilidade e seletividade suficientes para alcançar limites de detecção e de quantificação comparáveis aos das técnicas cromatográficas (THOMAS et al., 2013; WAN et al., 2009).

Tabela 7 – Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de IMI utilizando VOQ e CLAE.

Parâmetros	VOQ	CLAE
Faixa linear (mol L ⁻¹)	$1,99 \times 10^{-7} - 1,77 \times 10^{-6}$	$9,78 \times 10^{-8} - 3,91 \times 10^{-5}$
Equação da reta	$I_p = -1,06 \times 10^{-7} + 0,670 [\text{IMI}]$	$AR_{pi} = 3315 + 3,18 \times 10^{10} [\text{IMI}]$
IC_a	$\pm 6,43 \times 10^{-9}$ (A)	$\pm 488,2$ (área)
IC_b	$\pm 8,73 \times 10^{-3}$ (A L mol ⁻¹)	$\pm 8,40 \times 10^7$ (área L mol ⁻¹)
R	0,998	0,999
DP_a	$8,35 \times 10^{-9}$ (A)	196,6 (área)
DP_b	0,0100 (A/mol L ⁻¹)	3,38 (área/ mol L ⁻¹)
LD (mol L⁻¹)	$3,74 \times 10^{-8}$ ($9,57 \times 10^{-3}$ ppm)	$1,86 \times 10^{-8}$ ($4,75 \times 10^{-3}$ ppm)
LQ (mol L⁻¹)	$1,25 \times 10^{-7}$ ($3,20 \times 10^{-2}$ ppm)	$6,19 \times 10^{-8}$ ($1,58 \times 10^{-2}$ ppm)
Repetibilidade (%DPR)	4,38% (n = 7)	-
Precisão intermediária (%DPR)	4,16% (n = 5)	-

Fonte: Elaborado pela autora

As Tabelas 8 e 9 correlacionam alguns parâmetros importantes como faixa linear e LD, obtidos neste trabalho, com os parâmetros de outras metodologias eletroanalíticas publicadas na literatura, a fim de avaliar o desempenho da metodologia proposta para determinação do IMI.

Observa-se, a partir da análise dos dados da Tabela 8, que o valor de LD obtido com a metodologia proposta no presente trabalho foi menor que os valores obtidos nas demais metodologias eletroanalíticas que também utilizaram nanotubos de carbono de paredes simples ou múltiplas na configuração do sensor. As metodologias desenvolvidas por Liu et al. (2014), Zhao, et al. (2017), Paiva et al. (2018) e River-Guzman et al. (2018) apresentaram valores de LD superiores cerca de 18%, 54%, 92% e 96 %, respectivamente, ao obtido com a metodologia proposta no presente trabalho. Liu et al. (2014) utilizaram a relação sinal/ruído de 3, com referência ao ruído de fundo obtido a partir do branco, para obter o valor de LD. Paiva et al.

(2018) e River-Guzman et al. (2018) calcularam os valores de LD de forma semelhante à empregada neste trabalho.

O sucesso da metodologia eletroanalítica proposta no presente trabalho, comparado às demais metodologias da Tabela 8, deve-se também à utilização da técnica de VOQ. Para aplicações analíticas, a VOQ é a técnica voltamétrica que fornece os melhores resultados em termos de intensidade de corrente e perfil voltamétrico, independentemente do tipo de processo redox envolvido (DE SOUZA et al., 2004). Vantagens importantes em relação às outras técnicas são: rapidez de análise (até 1 V s⁻¹), menor consumo de espécies eletroativas, diminuição de problemas associados ao bloqueio da superfície do eletrodo e obtenção em um mesmo experimento de picos correspondentes à oxidação ou à redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo (BRETT; BRETT 1993).

Tabela 8 – Comparação do desempenho do sensor proposto (ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}) com outros sensores a base de nanotubos de carbono para determinação de IMI.

Tipo de eletrodo	Método	Faixa linear (μmol L⁻¹)	LD (μmol L⁻¹)	Ref.
CV/fNTCPM	VVL	0,24 – 3,5	0,471	(PAIVA, et al., 2018)
ECl/NTCPS/LI	VVL	10,9 – 57,5	0,840	(RIVER-GUZMAN et al., 2018)
CV/G-LI/NTCPM-LI (IM)	VPD	0,20 – 24	0,0800	(ZHAO, et al., 2017)
CV/NTCPM/A.Asp	VVL	0,0598 – 0,598	0,0450	(LIU et al., 2014)
CV/fNTCPM-Nafion _{0,5%}	VOQ	0,199 – 1,77	0,037	Este trabalho

CV: carbon vítreo; fNTCPM: nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados; ECl: eletrodo de carbono impresso; NTCPS: nanotubos de carbono de paredes simples; LI: líquido iônico; G: grafeno; IM: impresso molecularmente; As.Asp: ácido aspártico; VVL: voltametria de varredura linear; VPD: voltametria de pulso diferencial.

Fonte: Elaborada pela autora

Em relação à Tabela 9, percebe-se que para a metodologia proposta neste trabalho o valor de LD obtido foi menor que os obtidos em grande parte dos trabalhos listados. A metodologia desenvolvida por Majidi et al. (2016) apresentou um valor de LD menor, cerca de 1,2 vez, em relação ao obtido com a metodologia proposta no presente trabalho. Todavia as etapas de preparação do eletrodo CC/LI são demoradas, pois envolvem a secagem do compósito e do eletrodo modificado a temperatura ambiente por 48 h e 12 h, respectivamente. Tais etapas aumentam consideravelmente o tempo de análise. A metodologia proposta por Pan et al. (2016) também apresentou um valor de LD cerca de 1,85 vez menor, comparado ao valor obtido neste

trabalho, entretanto dados referentes à equação da curva analítica obtida e valores de sensibilidade não foram apresentados no trabalho publicado. Os valores de LD de ambas as metodologias citadas foram calculados por meio a relação sinal/ruído de 3, com referência ao ruído de fundo obtido a partir do branco.

Diante do exposto, a metodologia eletroanalítica proposta no presente trabalho se mostra eficiente e sensível para determinação de IMI em amostra reais.

Tabela 9 – Comparação do desempenho do sensor proposto (ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}) com outras metodologias eletroanalíticas para determinação de IMI.

Tipo de eletrodo	Método	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
CV/G (IM)	VVL	0,50 – 4,0	0,100	(ZHANG et al., 2017)
CV/OG	VOQ	10 – 200	7,90	(ZBOŘIL et al., 2017)
CV/NfsG/NDsAg	VPD	1 – 100	0,814	(MAJIDI; GHADERI, 2017)
EDDB	VOQ	30 – 200	8,60	(BRAHIM, et al., 2016)
ECC/LI	VPD	0,05 – 7	0,0310	(MAJIDI et al., 2016)
CV/NPsAg/Nafion [®]	VPD	0,05 – 80	0,0200	(PAN, et al., 2016)
CV/OG	VC	0,8 – 10	0,360	(HAO et al., 2014)
CV/OG _r /PoFD(IM)	VVL	0,75-70	0,400	(ZHOU et al., 2013)
CV ativado	VC	4 – 20	0,610	(HAO et al., 2014)
CV/ NPsTiO ₂ -Nafion [®] /NPsAg-Nafion [®]	VPD	0,5 – 3,5	0,250	(KUMARAVEL; CHANDRASEKARAN, et al., 2011)
CV/fNTCPM-Nafion _{0,5%}	VOQ	0,199 – 1,77	0,037	Este trabalho

CV: carbono vítreo; G: grafeno; LI: líquido iônico; NTCPM: nanotubos de carbono de paredes múltiplas; NTCPS: nanotubos de carbono de paredes simples; IM: impresso molecularmente; OG: óxido de grafeno; NfsG: nanofolhas de grafeno; NDsAg: nanodendrimeros de prata; EDDB: eletrodo de diamante dopado com boro; ECC: eletrodo de carbono cerâmico; NPsAg: nanopartículas de prata; OGr: óxido de grafeno reduzido; PoFD: poli(o-fenilenediamina); NPsTiO₂: nanopartículas de óxido de titânio; NPsAg: nanopartículas de prata; VVL: voltametria de varredura linear; VC: voltametria cíclica; VPD: voltametria de pulso diferencial.

Fonte: Elaborado pela autora

4.8 Determinação de imidacloprido em amostras de água e melão

A exatidão da metodologia eletroanalítica proposta foi avaliada por meio de ensaios de recuperação de IMI em amostras de melão e água de torneira, utilizando a técnica de VOQ. Nesse caso, as amostras analisadas não foram submetidas a nenhum tratamento prévio para eliminação/redução de possíveis interferentes.

A recuperação do IMI foi estimada pela análise das amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo e as concentrações recuperadas foram calculadas a partir da curva de calibração média obtida, em que o eixo x fornece a concentração de padrão adicionado ao eletrólito de suporte e a extrapolação nesse eixo mostra a concentração recuperada. As taxas de recuperação em cada matriz foram calculadas a partir da Equação 4, descrita na Seção 3.3.3.3.

As Figuras 25 e 26 mostram, respectivamente, os voltamogramas obtidos nos ensaios de recuperação de IMI em amostras de melão e água de torneira. As curvas de calibração média obtidas são representadas por meio das seguintes equações da reta: $I_{pc} = -1,18 \times 10^{-7} (\pm 2,35 \times 10^{-8}) + 0,407 (\pm 0,0338) [\text{IMI}]$ com $r = 0,991$ e $I_{pc} = -1,23 \times 10^{-7} (\pm 1,94 \times 10^{-8}) + 0,439 (\pm 0,00593) [\text{IMI}]$ com $r = 0,995$, para as recuperações realizadas em amostras de melão e água de torneira, respectivamente.

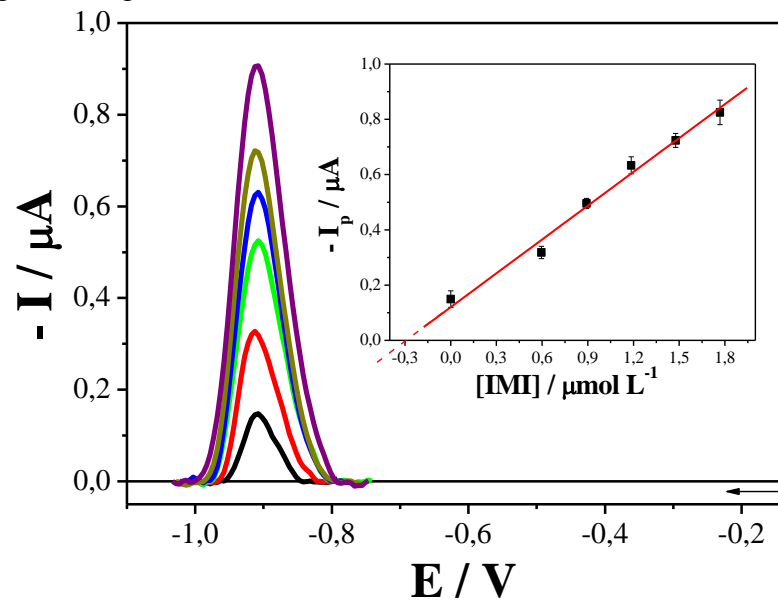
As taxas de recuperação de IMI em amostras de melão e água de torneira, obtidas por VOQ, foram comparadas com as taxas obtidas por CLAE, a metodologia padrão para determinação de IMI (USEPA, 1991).

As concentrações recuperadas e as taxas de recuperação de IMI obtidas por VOQ e CLAE se encontram na Tabela 10. Ao analisar essa tabela percebe-se que as taxas médias de recuperação obtidas por VOQ, 97,0% para melão e 93,7% para água de torneira, são satisfatórias e encontram-se dentro do intervalo aceitável de taxas de recuperação para concentrações na ordem de 10^{-7} a 10^{-6} mol L⁻¹ que é de 80 – 110%, segundo a *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) (2016). Os valores de DPR das taxas médias de recuperação foram iguais a 10,7% e 6,34% para melão e água de torneira, respectivamente. Esses valores estão abaixo do limite aceitável de 16% para o nível de concentração estudada, de acordo com a AOAC (2002).

Por CLAE, a taxa média de recuperação de IMI em amostras de melão, após aplicação do método de extração QuEChERS modificado, foi igual a 98,7% com DPR de 0,804%. E a taxa média de recuperação de IMI em amostras de água de torneira, após aplicação do método EFS modificado, foi igual a 102,6% com DPR de 10,98%. Esses resultados também estão de

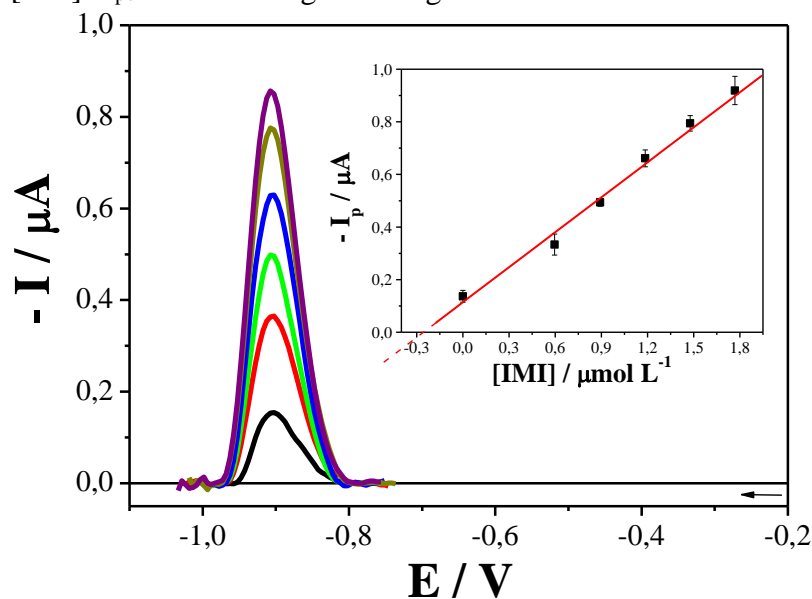
acordo com os limites estabelecidos pela AOAC para taxas de recuperação e valores de DPR para o nível de concentração analisada.

Figura 25 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos nos ensaios de recuperação de IMI em melão, em meio de tampão McIlvaine pH 6, registrados em diferentes concentrações de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. Inserção: Curva de recuperação média obtida a partir dos valores de [IMI] e I_{pc} dos voltamogramas registrados.



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 26 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos nos ensaios de recuperação de IMI em meio de tampão McIlvaine pH 6 preparado com água de torneira, registrados em diferentes concentrações de IMI sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$. Inserção: Curva de recuperação média obtida a partir dos valores de [IMI] e I_{pc} dos voltamogramas registrados.



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 10 – Resultados obtidos nos ensaios de recuperação do IMI em melão e água de torneira utilizando VOQ e CLAE.

	VOQ		CLAE	
	[IMI] _{adicionada} $2,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$		[IMI] _{adicionada} $2,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	
Amostra	[IMI] _{recuperada} (mol L^{-1})	Recuperação (%)	[IMI] _{recuperada} (mol L^{-1})	Recuperação (%)
Melão	$2,76 \times 10^{-7}$	92,2	$2,96 \times 10^{-7}$	99,0
	$3,25 \times 10^{-7}$	108,9	$2,97 \times 10^{-7}$	99,3
	$2,69 \times 10^{-7}$	89,9	$2,92 \times 10^{-7}$	97,8
Média	$2,90 \times 10^{-7}$ $\pm 5,36 \times 10^{-8}$	97,0	$2,95 \times 10^{-7}$ $\pm 6,57 \times 10^{-9}$	98,7
DP	$3,05 \times 10^{-8}$	10,4	$2,64 \times 10^{-9}$	0,794
DPR (%)	10,5	10,7	0,897	0,804
Água de torneira	$2,89 \times 10^{-7}$	96,6	$2,83 \times 10^{-7}$	94,7
	$2,92 \times 10^{-7}$	97,7	$2,92 \times 10^{-7}$	97,6
	$2,60 \times 10^{-7}$	86,9	$3,45 \times 10^{-7}$	115,5
Média	$2,80 \times 10^{-7}$ $\pm 4,39 \times 10^{-8}$	93,7	$3,07 \times 10^{-7}$ $\pm 8,32 \times 10^{-8}$	102,6
DP	$1,77 \times 10^{-8}$	5,94	$3,35 \times 10^{-8}$	11,26
DPR (%)	6,30	6,34	10,9	10,98

Fonte: Elaborado pela autora

Em relação ao desvio padrão (DP) é necessário determinar, estatisticamente, se existe diferença significativa entre os valores de DP das taxas médias de recuperação obtidos por VOQ e CLAE em cada amostra. Para isso, aplicou-se um teste de significância, chamado teste F, descrito pela Equação 11 (MILLER; MILLER, 2010):

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (11)$$

Em que s_1 e s_2 são os desvios padrões obtidos por VOQ e CLAE, respectivamente, para cada amostra analisada. Para um nível de significância de 95% e 2 graus de liberdade, o valor de F calculado foi igual a 171 e 0,276, para amostras de melão e água de torneira, respectivamente. O valor de F crítico, sob as mesmas condições, é igual a 39,0. Como o valor

de F calculado para as análises em melão foi maior que o F crítico, os valores de DP das duas metodologias são estatisticamente diferentes (MILLER; MILLER, 2010). Porém, como o valor de F calculado para as análises em água de torneira foi menor que o F crítico, os valores de DP das duas metodologias são estatisticamente iguais.

Ao comparar as taxas médias de recuperação obtidas pelas duas metodologias, VOQ e CLAE, obteve-se uma diferença de 1,70% para amostras de melão e 8,90% para amostras de água de torneira. A fim de verificar se essas diferenças são significativas, utilizou-se o teste t de Student, descrito pelas Equações 12 e 13. A Equação 12 foi aplicada para as amostras de melão em que os valores de DP das duas metodologias são estatisticamente diferentes e a Equação 13 foi aplicada para as amostras de água de torneira em que os valores de DP são estatisticamente iguais (MILLER; MILLER, 2010).

$$t = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (12)$$

$$t = \frac{x_1 - x_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (13)$$

Em que x_1 e x_2 são as taxas médias de recuperação obtidas em cada metodologia, s_1 e s_2 são os desvios padrões das taxas médias de recuperação obtidos em cada metodologia, n_1 e n_2 são as quantidades de análises realizadas em cada metodologia e s é o desvio padrão agrupado, calculado por meio da Equação 14:

$$s = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (14)$$

Em que s_1 e s_2 são os desvios padrões das taxas médias de recuperação obtidos em cada metodologia e n_1 e n_2 são as quantidades de análises realizadas em cada metodologia.

Para um nível de significância de 95% e 2 graus de liberdade, os valores de t calculado foram iguais a 0,280 e 0,134, para as amostras de melão e água de torneira, respectivamente. Sob as mesmas condições, o valor de t crítico é igual a 4,30. Como os valores de t calculado para as amostras de melão e água de torneira são menores que o t crítico, não há diferença significativa entre as taxas médias de recuperação obtidas por VOQ e CLAE em cada uma das duas amostras. Ou seja, as taxas médias de recuperação para amostras de melão e água de torneira obtidas por VOQ são estatisticamente iguais às taxas médias obtidas por CLAE.

Apesar das amostras analisadas por VOQ não terem passado por etapas de tratamento prévio para eliminação/redução de interferentes, diferentemente das amostras analisadas por

CLAE, a metodologia eletroanalítica proposta obteve desempenho semelhante à metodologia padrão de determinação de IMI.

4.9 Avaliação do efeito matriz

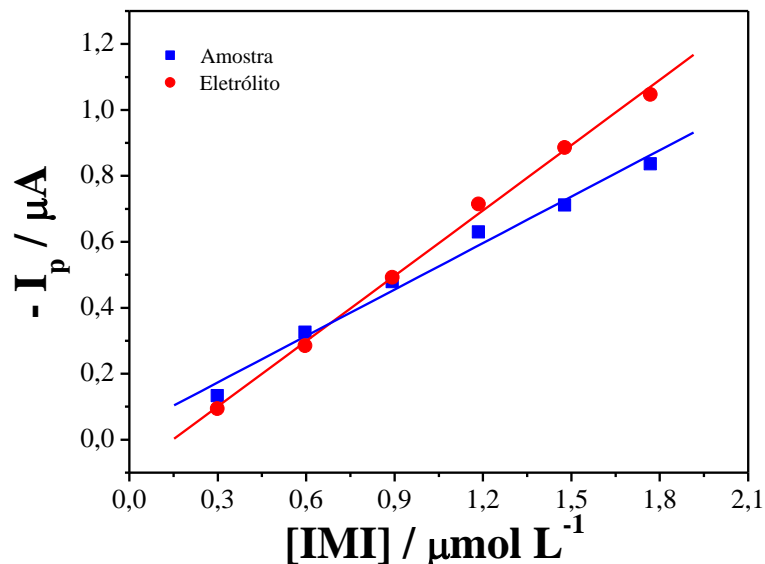
O efeito matriz, nas análises realizadas por VOQ, foi avaliado por meio da comparação entre a inclinação da curva de calibração obtida no eletrólito de suporte (tampão McIlvaine pH 6) e a inclinação da curva de calibração obtida na presença das matrizes analisadas, melão e água de torneira, Figuras 27 e 28 respectivamente. Esse efeito foi quantificado por meio da Equação 5, descrita na seção 3.3.3.4.

A partir das Figuras 27e 28 pode-se observar que as inclinações para as curvas obtidas no eletrólito de suporte e nos ensaios de recuperação são diferentes. Essa diferença correspondeu, quantitativamente, a $-39,2\%$ e $-34,5\%$, para as análises em melão e água de torneira, respectivamente. Ou seja, o efeito matriz se pronunciou de forma negativa em ambas as amostras, de modo que se o IMI fosse quantificado, nos ensaios de recuperação, através das curvas de calibração obtidas no eletrólito de suporte, as concentrações recuperadas obtidas seriam subestimadas. Por esse motivo, as taxas de recuperação de IMI nas amostras analisadas foram obtidas por meio das curvas de calibração obtidas na matriz e não no eletrólito de suporte.

O efeito matriz foi mais pronunciado nas amostras de melão ($-39,2\%$), uma vez que é uma matriz mais complexa que as amostras de água de torneira. Esse efeito é mais significativo em amostras como frutas, vegetais, solos, vinhos, sucos, leite, etc (GUEDES, 2014).

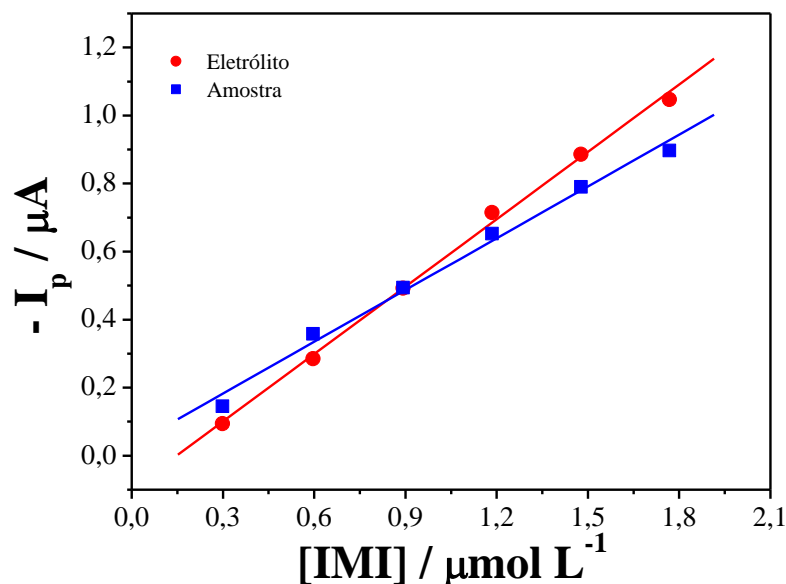
A presença do efeito matriz nas amostras analisadas pode ser explicado pela não utilização de etapas prévias de tratamento das amostras antes das análises por VOQ. Apesar da presença desse efeito, os LD e LQ para o IMI calculados para melão e água de torneira foram comparáveis aos obtidos em eletrólito de suporte e encontram-se abaixo do LMR estabelecido para a cultura pela ANVISA, no caso das amostras de melão, cujo valor é 0,2 ppm. Os valores de LD e LQ para as amostras de melão e água de torneira estão apresentados na Tabela 11.

Figura 27 – Comparação entre as inclinações da curva de calibração obtida no eletrólito de suporte e a curva de calibração obtida nos ensaios de recuperação de IMI em amostras de melão, sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 28 – Comparação entre as inclinações da curva de calibração obtida no eletrólito de suporte e a curva de calibração obtida nos ensaios de recuperação de IMI em amostras de água de torneira, sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%}. Condições: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $E_{\text{cond.}} = -0,6 \text{ V}$ e $t_{\text{cond.}} = 180 \text{ s}$



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 11 – Valores de LD e LQ calculados para as amostras de melão e água de torneira.

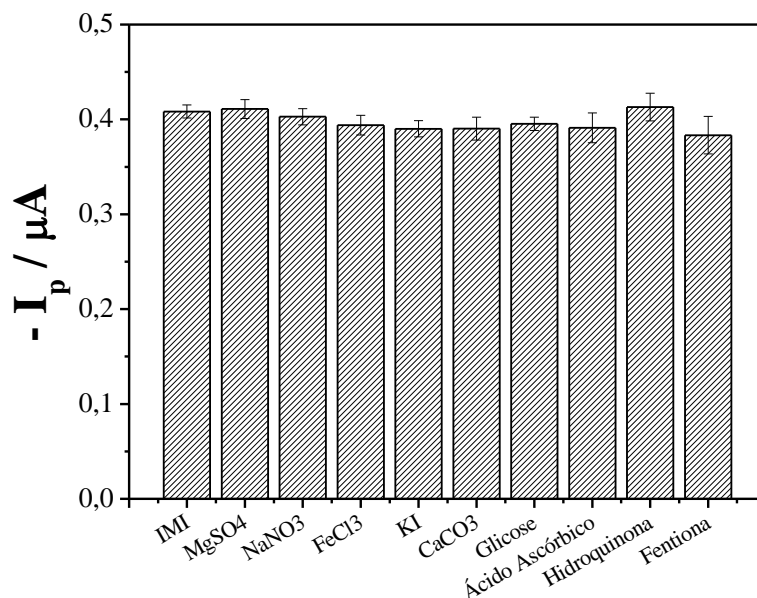
	LD (ppm)	LQ (ppm)
Eletrólito de suporte	0,00957	0,032
Melão	0,0179	0,0596
Água de torneira	0,0158	0,0527

Fonte: Elaborado pela autora

4.10 Estudo dos interferentes

A avaliação da possível interferência de espécies inorgânicas e orgânicas na resposta eletroquímica do sensor proposto foi investigada. Voltamogramas de onda quadrada foram registrados em tampão McIlvaine pH 6 na presença de uma concentração fixa de $7,94 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de IMI e de uma concentração dez vezes superior das espécies inorgânicas e orgânicas. Os dados referentes às intensidades das correntes de pico obtidos para o IMI e para o IMI na presença das várias espécies estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Estudo da interferência de espécies inorgânicas e orgânicas na resposta eletroquímica do IMI, obtido a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados sobre ECV/fNTCPM-Nafion_{0,5%} em tampão McIlvaine pH 6 na presença de $7,94 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de IMI e $7,94 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ dos possíveis interferentes. Condições: $f = 10$ s⁻¹, $a = 40$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $E_{\text{cond}} = -0,6$ V e $t_{\text{cond}} = 180$ s.



Fonte: Elaborado pela autora

Essa figura mostra que as espécies inorgânicas e orgânicas analisadas não interferiram significativamente na resposta eletroquímica do sensor proposto. As variações das intensidades da corrente de pico para o IMI na presença dessas espécies ficaram em torno de 0,63% a 4,47%.

Assim, a metodologia eletroanalítica desenvolvida no presente trabalho pode ser empregada com eficiência e confiabilidade na determinação de IMI em amostras complexas, uma vez que apresenta reduzida sensibilidade à presença de espécies interferentes. Isso indica que a metodologia proposta possui seletividade adequada frente ao IMI.

5 CONCLUSÃO

Os estudos realizados por VC e VOQ evidenciaram que o processo de redução do IMI sobre ECV/*NTCPM-Nafion*_{0,5%} é irreversível, cujos valores do coeficiente de transferência de carga obtidos por VOQ foram iguais a 0,141 e 0,166.

Sob condições experimentais otimizadas, foi observado que a intensidade de corrente de pico aumentou linearmente com a concentração de IMI na faixa de concentração de $1,99 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,77 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de LD e LQ obtidos foram iguais a $3,74 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,25 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, cujos valores são menores comparados a muitas metodologias eletroanalíticas para determinação de IMI relatadas na literatura.

A partir dos ensaios de repetibilidade e precisão intermediária constatou-se que a metodologia desenvolvida no presente trabalho é precisa, pois os valores de DPR obtidos ficaram abaixo dos valores mínimos estabelecidos por resoluções da ANVISA. Adicionalmente, a partir dos ensaios de recuperação realizados por VOQ em amostras de melão e água de torneira, taxas de recuperação satisfatórias foram obtidas, uma vez que encontram-se dentro do intervalo aceitável para concentrações na ordem de 10^{-7} a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, conforme estabelecido pela AOAC. Apesar das amostras de melão e água de torneira não terem sido submetidas a etapas de preparo da amostra, as taxas de recuperação obtidas por VOQ foram estatisticamente iguais às taxas obtidas por CLAE, mesmo com a presença do efeito matriz. Os LD e LQ para o IMI obtidos nas amostras analisadas foram comparáveis aos obtidos em eletrólito de suporte e inferiores, no caso do melão, ao LMR estabelecido pela ANVISA. Algumas espécies inorgânicas e orgânicas analisadas não interferiram significativamente na resposta eletroquímica do IMI sobre o eletrodo modificado.

Com isso, conclui-se que a metodologia proposta no presente trabalho é sensível, precisa e seletiva na determinação de IMI nas amostras analisadas e apresenta desempenho semelhante à metodologia padrão de determinação de IMI

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, O.; GHANI, S. A.; HROUZKOVÁ, S. Development of Validated LC-MS/MS Method for Imidacloprid and Acetamiprid in Parsley and Rocket and Evaluation of Their Dissipation Dynamics. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 40, p. 392–399, 2017.
- AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Nanotube composites. **Nature**, v. 447, p. 1066-1068, 2007.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**, 2003. Disponível em: <http://redsang.ial.sp.gov.br/site/docs_leis/vm/vm1.pdf>. Acesso em 4 de outubro de 2017.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements**, 2016. Disponível em: <http://www.eoma.aoc.org/app_f.pdf>. Acesso em: 29 de outubro de 2017.
- BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. **Small**, v. 1, p. 180–192, 2005.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Wiley, New York, 2001.
- BASS, C. et al. The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 121, p. 78–87, 2015.
- BASS, C.; FIELD, L. M. Quick guide neonicotinoids. **Current Biology**, v. 28, p. R772–R773, 2018.
- BERCITO, D. **Para proteger abelhas, UE proíbe inseticidas mais comuns na agricultura**. Disponível em <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/04/para-proteger-abelhas-ue-proibe-inseticidas-mais-comuns-na-agricultura.shtml>> Acesso em: 13 de agosto de 2018.
- BLACQUIÈRE, T. et al. Neonicotinoids in bees: A review on concentrations, side-effects and risk assessment. **Ecotoxicology**, v. 21, p. 973–992, 2012.
- BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia**. São Paulo: FFLCH USP, 2017, 296p.
- BONMATIN, J. M. et al. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 35–67, 2015.
- BRAHIM, M. et al. Electrochemical behavior and analytical detection of Imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, p. 666–672, 2016.
- BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. New York: Oxford University Press, 1993

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, R. A. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. **Journal of the Chemical Society**, v. 458, p. 1456–1462, 1931.

CALDAS, E.; SOUZA, L. C. de. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.34, n. 5, p. 529-537, 2000.

CARNEIRO, F. F. et al. **Dossiê ABRASCO**: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV, São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CARVALHO, C. et al. **Anuário Brasileiro da Fruticultura**. Santa Cruz do Sul, Editora Gazeta, 2017.

CELE, N. P. et al. Carbon Nanotubes Based Nafion Composite Membranes for Fuel Cell Applications. **Fuel Cells**, v. 10, p. 64–71, 2010.

CELE, N. P.; RAY, S.S. Effect of multiwalled carbon nanotube loading on the properties of Nafion® membranes. **Journal of Materials Research**, v. 30, p. 66–78 2015.

CHEN, M. et al. β -Cyclodextrin polymer functionalized reduced-graphene oxide: Application for electrochemical determination imidacloprid. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 1–9, 2013.

CIMINO, A. M. et al. Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health: A systematic review. **Environmental Health Perspectives**, v. 125, p. 155–162, 2017.

COMPTON, R. G.; BANKS, C. E., **Understanding Voltammetry**, World Scientific Publishing, USA, 2007.

CONNOLLY, C. N. Nerve agents in honey. **Science**, v. 358, p. 38–39, 2017.

COUTO, R. A. S.; QUINAZ, M. B. Development of a Nafion/MWCNT-SPCE-Based Portable Sensor for the Voltammetric Analysis of the Anti-Tuberculosis Drug Ethambutol. **Sensors**, v. 16, p. 1–13, 2016.

DE LIMA, M. C.; ROCHA, S. A. **Efeitos dos agrotóxicos sobre as abelhas silvestres no Brasil**: proposta metodológica de acompanhamento. Brasília: IBAMA, 2012.

DE SOUZA, D. et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, p. 790–797, 2004.

DOS SANTOS, A. L. **Estudo da redução eletroquímica e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de dicloroacetamidas com atividade antiamebíaca**. Araraquara, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Brasil, 2007. Tese de doutorado, 189p.

DUZGUNER, V.; ERDOGAN, S. Acute oxidant and inflammatory effects of imidacloprid on the mammalian central nervous system and liver in rats. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 97, p. 13–18, 2010.

FÁBIO, A. C. **O lugar dos neonicotinoides na morte das abelhas, no Brasil e na Europa.** Disponível em < <https://www.nexojournal.com.br/expresso/2018/03/05/O-lugar-dos-neonicotinoides-na-morte-das-abelhas-no-Brasil-e-na-Europa>> Acesso em 13 de agosto de 2018.

FARAJI, M. et al. Determination of acetamiprid, imidacloprid, and spirotetramat and their relevant metabolites in pistachio using modified QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Food Chemistry**, 240(February 2017), 634–641, 2018.

FARGHALY, O. A. et al. Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 3287-3318, 2014.

FAROUK, M.; HUSSEIN, L. A. E. A.; EL AZAB, N. F. Simultaneous determination of three neonicotinoid insecticide residues and their metabolite in cucumbers and soil by QuEChERS clean up and liquid chromatography with diode-array detection. **Analytical Methods**, v. 8, p. 4563–4575, 2016.

FERREIRA, M. L. P. C. A pulverização aérea de agrotóxicos no Brasil: cenário atual e desafios. **Revista de direito sanitário**, v. 15, p.18–45, 2015.

FRIEDRICH, K.; DE SOUZA, M. M. O.; CARNEIRO, F. F. **Dossiê científico e técnico contra o Projeto de Lei do Veneno (PL 6.299/2002) e a favor do projeto de lei que institui a política nacional de redução de agrotóxicos** – pnara – Parte 3. ABRASCO E ABA, 2018.

GAMA, A. F.; DE OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462–467, 2013.

GAO, N. et al. High-Performance liquid chromatography and gas chromatography — mass spectrometry methods for the determination of imidacloprid, chlorpyrifos, and bifenthrin residues in tea leaves. **Instrumentation Science & Technology**, v. 42, p. 267–277, 2014

GBYLIK-SIKORSKA, M.; SNIEMOCKI, T.; POSYNIAK, A. Determination of neonicotinoid insecticides and their metabolites in honey bee and honey by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 990, p. 132–140, 2015.

GOSSER, JR. K. D. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**, New York, UCH Publishers, 1993.

GREEN, T. et al. Thiamethoxam induced mouse liver tumors and their relevance to humans. Part 1: mode of action studies in the mouse. **Toxicological Sciences**, v. 86, p. 36–47, 2005.

GREEN, T. et al. Thiamethoxam induced mouse liver tumors and their relevance to humans. Part 2: species differences in response. **Toxicological Sciences**, v. 86, p. 48–55, 2005.

GUEDES, J. A. C. P. **Validação de método analítico empregando QuEChERS e CG-EM para dterminação multirresíduo de agrotóxicos em goiaba.** Fortaleza, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2014. Dissertação de mestrado, 119p.

GUZSVÁNY, V. et al. Determination of selected neonicotinoid insecticides by liquid chromatography with thermal lens spectrometric detection. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 203–208, 2007.

HALLMANN, C. A. et al. Declines in insectivorous birds are associated with high neonicotinoid concentrations. **Nature**, v. 511, p. 341–343, 2014.

HAO, Q. et al. Sensitive and selective detection of imidacloprid by graphene-oxide-modified glassy carbon electrode. **ChemElectroChem**, v. 1, p. 1063–1067, 2014.

HAO, Q. et al. Fast Electrochemical Determination of Imidacloprid at an Activated Glassy Carbon Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, p. B9–B13, 2014.

Human Rights Watch, 2018 - “Você não quer mais respirar veneno”: As falhas do Brasil na proteção de comunidades rurais expostas à dispersão de agrotóxicos. Disponível em < https://www.hrw.org/sites/default/files/report_pdf/brazil0718port_insert_lowres_webspreads.pdf>. Acesso em 30 de agosto de 2018.

JESCHKE, P. et al. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, p. 2897–2908, 2011.

JOVANOVIĆ, P. et al. Development of HPLC-DAD method for determination of neonicotinoids in honey. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 40, p. 106–113, 2015.

KONG, L. et al. (2013). Molecularly imprinted sensor based on electropolymerized poly(o-phenylenediamine) membranes at reduced graphene oxide modified electrode for imidacloprid determination. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 185, p. 424–431, 2013.

KUGLER, H. Paraíso dos agrotóxicos. **Ciência hoje**, v. 50, n. 296, p. 20–25, 2012.

KUMARAVEL, A.; CHANDRASEKARAN, M. Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion®/nanoTiO₂ Nafion® composite modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 158, p. 319–326, 2011.

LAZZERI, T. **Agrotóxicos**: Brasil libera quantidade até 5 mil vezes maior do que Europa. Disponível em < <http://reporterbrasil.org.br/2017/11/agrotoxicos-alimentos-brasil-estudo/>> Acesso em 22 de agosto de 2018.

LEI, W. et al. Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 183, p. 102–109, 2013.

LEZI, N.; ECONOMOU, A. Voltammetric determination of neonicotinoid pesticides at disposable screen-printed sensors featuring a sputtered bismuth electrode. **Electroanalysis**, v. 27, p. 2313–2321, 2015.

LIU, J. ET AL. Sensitive determination of pesticide imidacloprid using a glassy carbon electrode modified with a film composed of multi-walled carbon nanotubes and poly(aspartic

acid). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, 884–900, 2014.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2011.

LOPEZ-ANTIA, A. et al. Imidacloprid-treated seed ingestion has lethal effect on adult partridges and reduces both breeding investment and offspring immunity,” **Environmental Research**, v. 136, p. 97–107, 2015.

LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, Š.; MURRAY, R. W. Adsorption effects in square-wave voltammetry of totally irreversible redox reactions. **Electrochimica Acta**, v. 33, p. 739–744, 1988.

MACHADO, S. A. S.; DE SOUZA, D.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.

MAJIDI, M. R.; BAJ, R. F. B.; BAMOROWAT, M. Ionic liquid modified carbon-ceramic electrode with structure similar to Graphene nanoplatelets: Application to Imidacloprid determination in some agricultural products. **Measurement**, v. 93, p. 29–35, 2016.

MAJIDI, M. R.; GHADERI, S. Facile fabrication and characterization of silver nanodendrimers supported by graphene nanosheets: A sensor for sensitive electrochemical determination of Imidacloprid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 792, p. 46–53, 2017.

MAGUETA, R. C. **Preparação, caracterização e aplicação de sorvente cs imobilizado termicamente sobre sílica zirconizada para extração em fase sólida**. Campinas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2013. Dissertação de mestrado, 119p.

MARINHO, A. M. C. P. **Contextos e contornos da modernização agrícola em municípios do Baixo Jaguaribe-CE: o espelho do (des)envolvimento e seus reflexos na saúde, trabalho e ambiente**. São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, Brasil, 2010. Tese de doutorado, 245p.

MICHELLE L. HLADIK, M. L.; MAIN, A. R.; GOULSON, D. Environmental Risks and Challenges Associated with Neonicotinoid Insecticides. **Environmental Science and Technology**, v. 52, p. 3329–3335, 2018.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6. ed. London: Prentice Hall/Pearson, 2010.

MILHOME, M. A. L. **Influência do uso de agrotóxicos na qualidade dos recursos hídricos da região do perímetro irrigado Jaguaribe-Apodi/CE**. Fortaleza, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2011. Tese de doutorado, 148p.

MIRCESKI, V.; KOMORSKY-LOVRIC, S.; LOVRIC, M. **Square-Wave Voltammetry: theory and application**. Berlin: Springer, 2007.

MORAES, F. C. et al. Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. **Talanta**, v. 79, p.1406–1411, 2009.

MOREIRA, A. A. G. et al. The vibrational properties of the bee-killer imidacloprid insecticide: A molecular description. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 245–255, 2017.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

MORRISSEY, C. A. et al., Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: a review, **Environment International**, v.74, p. 291–303, 2015.

MOSCHETTO, Y. et al. Electrochemical behaviour of nitroimidazole derivatives in dimethylsulphoxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 162, p. 335–341, 1984.

Nações Unidas do Brasil - Mudanças na lei de agrotóxicos no Brasil violariam direitos humanos, afirmam relatores da ONU. Disponível em: < <https://nacoesunidas.org/mudancas-na-lei-de-agrotoxicos-no-brasil-violariam-direitos-humanos-afirmam-relatores-da-onu/>>. Acesso em 18 de julho de 2018.

NAVALON, A. Differential-pulse polarographic determination of the insecticide imidacloprid in commercial formulations. **Mikrochimica Acta**, v. 130, p. 261–265, 1999.

PAIVA, W. D. A. et al. Electroanalysis of Imidacloprid Insecticide in River Waters Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, p. B431-B435, 2018.

PAN, G.; CHEN, J.; GUANG, J. Electrochemical determination of imidacloprid in soil sample based on photosynthesized silver nanoparticles from hypnea musciformis. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 5952–5961, 2016.

PELAEZ, V. et al. A dinâmica do comércio internacional de agrotóxicos. **Revista de Política Agrícola**, n. 2, p. 39–52, 2016.

PINHEIRO, S. C. L; RAIMUNDO JR, I. M. Uso de membranas de Nafion para a construção de sensores ópticos para medidas de pH. **Química Nova**, v. 28, p. 932–936, 2005.

Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA), 2016. Disponível em < http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8 > Acesso em 17 de agosto de 2018.

RAY, S. S. et al. Carbon nanotubes based Nafion composite membranes for fuel cell applications. **Fuel Cell**, v. 10, p. 64–71, 2010.

Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166 de 24 de julho de 2017. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401> Acesso em 27 de agosto de 2018.

- RIGOTTO, R. M. et al. Tendências de agravos crônicos à saúde associados a agrotóxicos em região de fruticultura no Ceará, Brasil. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v.16, p.763–773, 2013.
- RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS, D. P. E.; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Caderno de Saúde Pública**, v. 30, p. 1–3, 2014.
- RIVER-GUZMAN, K. et al. Electrochemical detection of imidacloprid using a screen printed single walled carbon nanotubes coated with and ionic liquids. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 5775–5787, 2018.
- SÁNCHEZ-BAYO, F.; GOKA, K.; HAYASAKA, D. Contamination of the Aquatic Environment with Neonicotinoids and its Implication for Ecosystems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, p. 1–14, 2016.
- SECCIA, S. et al. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine milk samples by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with diode-array detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1214, p. 115–120, 2008.
- SI, W. et al. Facile Synthesis of Nitrogen-doped Graphene Derived from Graphene Oxide and Vitamin B3 as High-performance Sensor for Imidacloprid Determination. **Electrochimica Acta**, v. 212, p.784–790, 2016.
- SMARZEWSKA,S.; SKRZYPEK, S.; CIESIELSKI, W. Renewable silver amalgam film electrode for the determination of dinotefuran in spiked carrot juice samples using sw voltammetry. **Electroanalysis**, v. 24, p. 1–6, 2012.
- STOPPELLI, I. M. B. S.; MAGALHÃES, C. P. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. **Ciência e saúde coletiva**, v. 10, p. 91–100, 2005.
- SQUELLA, J. A. et al. Cyclic voltammetric studies on nitro radical anion formation from megalol and some related nitroimidazole derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 11, p. 46–54, 2001.
- 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.
- THUYET, D. Q. et al. Wash off of imidacloprid and fipronil from turf and concrete surfaces using simulated rainfall. **Science of The Total Environment**, v. 414, p. 512–524, 2012.
- TDC Environmental. Insecticide market trends and potential water quality implications, TDC Environmental, LLC, San Mateo, CA, USA, 2003.
- THOMAS, T. et al. Poly(Patton and Reeder’s reagent) modified carbon paste electrode for the sensitive detection of acetaminophen in biological fluid and pharmaceutical formulations. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 101, p. 91–96, 2013.

TOMIZAWA, M.; CASIDA, J.E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of Selective Action. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 45, p. 247–268, 2005.

THUYET, D. Q. et al. Determination of imidacloprid in paddy water and soil by liquid chromatography electrospray ionization-tandem mass spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, p. 843–847, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Analytical Method for the Determination of Imidacloprid in Water**, 1991. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-06/documents/43449501-imidacloprid-ecm-water.pdf>>. Acesso em 29 de agosto de 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Analytical Method for the Determination of Imidacloprid in Soil**, 1991. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-06/documents/42256384-imidacloprid-ecm-soil.pdf>>. Acesso em 29 de agosto de 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2003. **Evaluation the Carcinogenic Potential of Thiachloprid**. Disponível em <<https://archive.epa.gov/pesticides/chemicalsearch/chemical/foia/web/pdf/014019/014019-2003-03-26a.pdf>> Acesso em 20 de agosto de 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2012. Acetamiprid Human Health Assessment Scoping Document in Support of Registration Review. Disponível em <<http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D¼EPA-HQ-OPP-2012-0329-0004>> Acesso em 20 de agosto de 2018.

VASEASHTA, A.; MIHAILESCU, I. N. **Functionalized nanoscale materials, devices and systems**. Springer, 2008.

VICHAPONG, J.; BURAKHAM, R.; SRIJARANAI, S. Alternative liquid–liquid microextraction as cleanup for determination of neonicotinoid pesticides prior HPLC analysis. **Chromatographia**, v. 79, p. 285–291, 2016.

WAN, Q. et al. Effects of capacitance and resistance of MWNT-film coated electrodes on voltammetric detection of acetaminophen. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 1145–1151, 2009.

WOODCOCK, B. A. et al. Impacts of neonicotinoid use on long-term population changes in wild bees in England. **Nature Communications**, v. 7, p.1–8, 2016.

WU, Q. et al. Dispersive solid-phase extraction clean-up combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of neonicotinoid insecticides in vegetable samples by high-performance liquid chromatography. **Food Analytical Methods**, v. 4, p. 559–566, 2011.

XIAO, Z. et al. Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine tissues by pressurized solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 879, p. 117–122, 2011.

ZHANG, M. et al. Molecularly imprinted polymer on graphene surface for selective and sensitive electrochemical sensing imidacloprid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 252, p. 991-1002, 2017.

ZHAO, L. et al. Preparation of hydrophilic surface-imprinted ionic liquid polymer on multi-walled carbon nanotubes for the sensitive electrochemical determination of imidacloprid. **RSC Advances**, v. 7, p. 4704–4709, 2017.