



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ - REITORIA DE PESQUISA E PÓS - GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA DULCILENE REIS DE SOUZA

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIAMETOXAM UTILIZANDO
ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)**

Prof.^a Dr.^a NEILA DE ALMEIDA BRAGA

ORIENTADORA

MANAUS-AM

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ - REITORIA DE PESQUISA E PÓS – GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA DULCILENE REIS DE SOUZA

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIAMETOXAM UTILIZANDO
ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas - UFAM como requisito para obtenção do título de mestre em Química, área de concentração: Química Inorgânica.

MANAUS-AM

2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S729d Souza, Maria Dulcilene Reis de
Determinação Voltamétrica de Tiametoxam Utilizando Eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) / Maria Dulcilene Reis de Souza. 2017
69 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Prof^a.Dr^a. Neila de Almeida Braga.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Voltametria. 2. Redissolução. 3. Ddb. 4. Tiametoxam. I. Braga, Prof^a.Dr^a. Neila de Almeida II. Universidade Federal do Amazonas III. Título.

**“DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIAMETOXAM
UTILIZANDO ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO
COM BORO (DDB)”**

Maria Dulcilene Reis de Souza

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado, em 29 de junho de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga

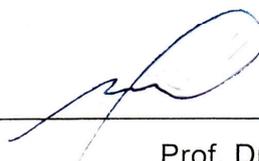
Universidade Federal do Amazonas

Orientadora



Prof.^a Dr.^a Tereza Cristina Souza de Oliveira

Membro UFAM



Prof. Dr. Walter Ricardo Brito

Membro UFAM

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 29 de junho de 2017.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me ter iluminado nos momentos mais difíceis e me ajudar a superar todos os obstáculos.

Aos meus pais Sr. Nelson Alexandrino de Souza e a Sra. Esmeralda Reis de Souza, por todo o ensinamento que me proporcionaram durante todos os momentos de minha vida.

À Prof^a. Dr^a. Neila de Almeida Braga pela orientação, confiança e aprendizado.

Aos meus filhos Rodrigo de Souza Batista e Reiane de Souza Batista por todo carinho e confiança.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisas em Química Inorgânica por toda a colaboração e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Às Agências de Fomento: FAPEAM, CNPq e CAPES, pelo investimento e incentivo na pesquisa.

RESUMO

O tiametoxam (TMX) é um inseticida sistêmico, granulado, solúvel considerado altamente tóxico para insetos e menos tóxico para animais. A ingestão de alimentos com resíduos de TMX com o limite acima de $0,02 \text{ mg.Kg}^{-1}$ permitido pela ANVISA, provocam intoxicações agudas (dor de cabeça, dor abdominal, enjôos, vômitos) e nos casos de intoxicação crônica, o desafio é conseguir relacionar a doença desenvolvida com a exposição ao inseticida ao longo do tempo. Fica evidente a problemática da utilização de agrotóxicos na agricultura brasileira e conseqüentemente a contaminação dos alimentos e águas. Torna-se, assim, necessário o desenvolvimento de métodos precisos na quantificação desses agrotóxicos para monitorar a contaminação agrícola e no controle de qualidade dos alimentos. Os métodos cromatográficos são os mais utilizados na detecção do TMX, mas são caros e exigem preparação prévia da amostra. Também se usa os métodos eletroquímicos por ser um método de alta sensibilidade para determinação do TMX, tanto em formulações comerciais como em amostras ambientais reais. Até o presente trabalho, não foi descrito na literatura nenhum método eletroanalítico utilizando eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) para a determinação do (TMX). Desta forma, este trabalho teve como objetivo a determinação do inseticida TMX utilizando eletrodos (DDB5000 ppm e DDB8000 ppm) por meio da técnica de Voltametria de Redissolução Catódica acoplada com a Voltametria de Onda Quadrada (VRC/VOQ). O método proposto foi aplicado nas amostras de águas naturais a partir dos parâmetros otimizados como: Tempo de Deposição (T_d); Potencial de Deposição (E_d); Frequência (f) e amplitude (a), em uma célula eletroquímica que continha o eletrólito suporte (KCl 1M, pH= 6,4). Para o eletrodo DDB5000 ppm, o limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ) na solução padrão foram de $10 \mu\text{mol/L}$ e $30 \mu\text{mol/L}$, respectivamente. Estes valores para o eletrodo DDB8000 ppm foram de $1,5 \mu\text{mol/L}$ e $4,5 \mu\text{mol/L}$, respectivamente. Também se realizou ensaios em amostras de águas coletadas do igarapé do rio Moraes em Maués - AM. De modo que as concentrações encontradas por meio da metodologia proposta para o TMX foi de $9,6 \mu\text{mol/L}$ no ponto 01, para o ponto 02 foi de $5,0 \mu\text{mol/L}$ e de $2,5 \mu\text{mol/L}$ no ponto 03. Deste modo, o eletrodo de maior dopagem, revelou ser capaz de determinar TMX em amostras de águas naturais.

Palavras-chave: Voltametria, Redissolução, DDB, Tiametoxam.

ABSTRACT

Thiamethoxam (TMX) is a systemic, granulated, soluble insecticide considered highly toxic to insects and less toxic to animals. The ingestion of foods with TMX residues with a limit of 0.02 mg.Kg^{-1} (allowed by ANVISA) causes acute intoxications (headache, abdominal pain, nausea, vomiting) and in cases of chronic intoxication, the challenge is to relate the developed disease to the insecticide exposure over the time. It is evident the problem of the use of pesticides in Brazilian agriculture and consequently the contamination of food and water. It is necessary to develop accurate methods for quantification of these pesticides to monitor agricultural contamination and food quality control. Chromatographic methods are the most widely used in the detection of TMX, but are expensive and require a prior preparation of the sample. Electrochemical methods are also used as a high sensitivity method for determination of TMX, both in commercial formulations and in real environmental samples. Until the present work, no electroanalytical method has been using boron doped diamond electrodes (BDD) for the determination of (TMX) has not been described in the literature. In this way, this work had the objective of determining the TMX insecticide using electrodes (DDB5000 ppm and DDB8000 ppm) by means of the Cathodic Stripping Voltammetry technique coupled with Square Wave Voltammetry (CSV/SWV). The proposed method was applied in natural water samples from the parameters optimized as: Deposition Time (Dt); Deposition Potential (Ed); Frequency (f) and amplitude (a), in an electrochemical cell containing the supporting electrolyte (KCl 1M, pH = 6.4). For the DDB5000 ppm electrode, the limit of detection (LD) and limit quantification (LQ) in the standard solution were $10 \mu\text{mol/L}$ and $30 \mu\text{mol/L}$, respectively. For the DDB8000 ppm electrode these values were $1.5 \mu\text{mol/L}$ and $4.5 \mu\text{mol/L}$, respectively. Tests were also carried out on water samples collected from the Moraes river stream in Maués - AM. Thus, the concentrations found using the methodology proposed for TMX were $9.6 \mu\text{mol/L}$ at point 01, at point 02 it was $5.0 \mu\text{mol/L}$ and at $2.5 \mu\text{mol/L}$ at point 03. Thus, the electrode with higher doping level, revealed to be able to determine TMX in natural samples waters.

Keywords: Voltammetry, Stripping, DDB, Thiamethoxam.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Desenho esquemático da estrutura química do inseticida TMX.	21
Figura 02- Aspectos característicos da voltametria cíclica (a) Ciclo de potencial ao longo do tempo, com o potencial inicial (E_i) e o potencial final (E_f); (b) Voltamograma cíclico para um sistema reversível, as medições dos picos de corrente (I_p) e os picos de potencial (E_p).	27
Figura 03- Forma de aplicação de potencial no voltamograma de onda quadrada.	28
Figura 04- Voltamogramas de VOQ esquemáticos para sistema reversível (A) e para um sistema irreversível (B).	29
Figura 05- Excitação de voltagem no método VRC.	31
Figura 06 - Eletrodo DDB.	31
Figura 07-(A) Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302 N METROHM; (B) micro computador.	33
Figura 08 - Célula eletroquímica padrão com três eletrodos (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência e (c) eletrodo auxiliar.	34
Figura 09- Imagem de satélite do Igarapé do rio Moraes município de Maués-AM.	41
Figura 10- Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 x para os eletrodos (A) DDB5000 ppm e (B) DDB8000 ppm.	42
Figura 11- Difractogramas de Raios X dos eletrodos (a) DDB5000 ppm e (b) DDB8000 ppm.	43
Figura 12- Espectros de Espalhamento Raman dos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm.	44
Figura 13- Voltamogramas cíclicos para os eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm em solução de H_2SO_4 0,5 M com velocidade de varredura de $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	45
Figura 14- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos a) DDB5000 ppm e b) DDB8000 ppm com solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em H_2SO_4 0,5 M.	46
Figura 15- Relação entre ΔE_p e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução com $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em H_2SO_4 0,5 M.	47
Figura 16- Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos DDB 5000 ppm e DDB8000 ppm em solução $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $K_3[Fe(CN)_6]$ $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4	48
Figura 17- Voltamogramas obtidos por meio das técnicas VRA/VOQ e VRC/VOQ com eletrodo DDB 8000 ppm.	50

Figura 18-Voltamogramas de (VRC/VOQ): (A) DDB 5000 ppm (B) DDB 8000 ppm, em KCl 1M (pH=6,4) após tratamento anódico e o tratamento catódico. Parâmetros (VRC/VOQ), $T_d = 30s$, $E_d = +1V$, $f = 30 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$	51
Figura 19- Estudo do potencial de deposição na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB 5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; $T_d = 30s$; $f = 30 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV}$	52
Figura 20- Estudo do tempo de deposição na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB 5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; $E_d = +1,25 \text{ V}$; $a = 70 \text{ mV}$	53
Figura 21- Estudo da Frequência na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; $T_d = 60s$, $E_d = +1,25 \text{ V}$; $a = 70 \text{ mV}$	54
Figura 22- Estudo da amplitude na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB 5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; $T_d = 60s$, $E_d = +1,25 \text{ V}$; $a = 100 \text{ mV}$	55
Figura 23- (A) Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de TMX, em condições otimizadas (Tabela 02). Outras condições: KCl 1M, pH = 6,4; [TMX] $1,28 \times 10^{-5}$ a $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. (B) Curva analítica para a solução padrão de TMX no uso do eletro DDB5000 ppm.....	56
Figura 24 - (A) Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de TMX, em condições otimizadas (Tabela 08). Outras condições: KCl 1M, pH = 6,4; [TMX] $1,28 \times 10^{-5}$ a $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. (B) Curva analítica para a solução padrão de TMX no uso eletrodo DDB8000 ppm	57
Figura 25- Sinal em corrente para determinação de TMX, coletado em cinco pontos diferentes do água no igarapé do rio Moraes Maués – AM. Solução contendo 5 mL da amostra e 20 mL de eletrólito suporte KCL 1M e pH = 6,4. (A) DDB 5000 ppm e (B) 8000 ppm.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Ingredientes ativos detectados acima do LMR permitido nas amostras (PARA 2012).....	17
Tabela 02 - Classificação de pesticidas e organismo de ataque.	18
Tabela 03- Classificação toxicológica dos pesticidas.....	19
Tabela 04 - Características gerais de TMX	22
Tabela 05- Resultados de alguns parâmetros estudados por diferentes eletrodos.....	25
Tabela 06- Reagentes e suas procedências	35
Tabela 07-Parâmetros pré-fixados por VRA/VOQ-VRC/VOQ.....	39
Tabela 08-Parâmetros de VRC/VOQ estudados e valores selecionados para a detecção de TMX.	49

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

DDB – Diamante Dopado com Boro

CV- Carbono Vítreo

CV/NTC- Carbono Vítreo Modificado com Nanotubo de Carbono

CG/DCE- Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Eletrons

DRX- Difração de Raios X

EGM- Eletrodo de Gota de Mercúrio

EPA- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Epa- Potencial de Pico Anódico

Epc- Potencial de Pico Catódico

HF-CVD (do inglês *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*).

HPLC- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (em inglês, High Performance Liquid Chromatography)

IDA- Ingestão Diária Aceitável

INP- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Ip- Corrente de Pico

Ipa- Corrente de Pico Anódica

Ipc - Corrente de Pico Catódica

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

LAS- Laboratório Associado de Sensores e Materiais

LC50 - Índice de Concentração Letal Necessário para Matar Metade de Indivíduos de uma População

LD- Limite de Detecção

LD50 - Índice de Dose Letal Necessário para Matar Meta de Indivíduos de uma População

LMR- Limite Máximo de Resíduo

LQ- Limite de Quantificação

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

MRM- Método Multirresíduo (do inglês *Multiresidue Methods*)

MS - Espectrometria de Massa

NTC - Nanotubo de Carbono

PARA- Programa de Análise de Resíduos de Pesticidas

QuEChERS (do inglês *Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe*)

Raman- Espectroscopia de Espalhamento Raman

TA- Tratamento Anódico

TC-Tratamento Catódico

VC- Voltametria Cíclica

VPD- Voltametria de Pulso Diferencial

VRA- Voltametria de Redissolução Anódica

VRC- Voltametria de Redissolução Catódica

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO	13
2-OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1- AGROTÓXICOS / PESTICIDAS	16
3.1.1 Classificação de Pesticidas.....	18
3.1.2 Toxicidade de Pesticidas	18
3.1.3 Inseticidas Neonicotinóides.....	19
3.1.4 Toxicidade a Organismos não Alvos	20
3.1.5 Tiametoxam (TMX)	21
3.1.6 Modo de Ação TMX	22
3.1.7 Aplicações	22
3.2 MÉTODOS DE DETECÇÃO DO TMX	23
3.2.1 Detecção do TMX Via Cromatografia	23
3.2.2 Métodos Eletroquímicos	24
3.3 TÉCNICAS ELETROANÁLITICAS	25
3.3.1 Voltametria.....	26
3.3.2 Voltametria Cíclica (VC)	26
3.3.3 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)	28
3.3.4 Voltametria de Redissolução.....	29
3.4- ELETRODO DDB	31
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 INTRODUÇÃO	33
4.2 EQUIPAMENTO	33
4.2.1 Potenciostato	33
4.2.2 Célula para medições voltamétricas	34
4.3 ELETRODOS DDB	35
4.4 - REAGENTES E SOLUÇÕES	35
4.4.1 Eletrólitos	35
4.4.2 Tiametoxam.....	36

4.5	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DOS ELETRODOS DDB.....	36
4.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS DDB.....	38
4.6.1	Estudo da Janela de Potencial	38
4.6.2	Reversibilidade dos Eletrodos DDB	38
4.6.3	Procedimento para Ativação dos Eletrodos DDB.....	38
4.7	ESTUDOS DOS PARÂMETROS VRA/VOQ - VCR/VOQ.....	39
4.8	FIGURAS DE MÉRITO DA METODOLOGIA ELETROANALÍTICA.....	39
4.9	DETECÇÃO DO TMX EM AMOSTRAS REAIS.....	41
4.9.1	Coleta das Amostras e Armazenamento.....	41
5	– RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS.....	42
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
5.1.2	Difração de Raios X.....	42
5.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	44
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	44
5.2.1	Janela de Potencial	45
5.2.2	Reversibilidade dos Eletrodos DDB	46
5.3	ESTUDOS DOS PARÂMETROS DE VRC/VOQ.....	48
5.4	ESTUDO VOLTAMÉTRICO VRA/VOQ-VRC/VOQ.....	49
5.5	PRÉ-TRATAMENTOS ANÓDICO E CATÓDICO	50
5.6	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS.....	51
5.6.1	- Potencial de Deposição (Ed).....	51
5.6.2	Tempo de Deposição (Td).....	52
5.6.3	Frequência (f)	53
5.6.4	Amplitude (a).....	54
6	- FIGURAS DE MÉRITO.....	55
6.1	CURVA ANALÍTICA	55
6.2	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO (LD E LQ).....	57
7	- ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA CONTAMINADA	58
8	- CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1-INTRODUÇÃO

O crescente uso de agrotóxicos na produção agrícola e a consequente presença destes acima dos níveis permitidos nos alimentos têm sido alvo de preocupação na saúde pública, exigindo dos órgãos governamentais, investimento e organização para programar ações de controle do uso de agrotóxicos (ANVISA, 2015). O uso generalizado de inseticidas nas diversas culturas pode provocar a deposição de grandes quantidades de resíduos no solo e nas águas subterrâneas, o que pode gerar a contaminação nestes ambientes e causar o desequilíbrio no sistema nervoso central dos insetos, peixes, e mamíferos, como também danos a saúde humana (BOZOGLU, 2011).

O inseticida tiametoxam (TMX) 3-(2-cloro-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-1,3,5-oxadiazinan-4-ilideno-N-(nitro) amina, comercializado como Actara, pertence ao grupo químico dos neonicotinóides, é um inseticida de classificação toxicológica III - medianamente tóxico, registrado recentemente no Brasil no final da última década para o controle de insetos a uma variedades de culturas como: legumes, arroz, algodão, tabaco, frutos e cereais (ELBERT, 2008; TING, 2012) sendo aplicado no solo e também por pulverização foliar.

Segundo (MAIN, 2016) durante a estação de crescimento da planta é comum o uso excessivo de inseticida nesta fase, os quais podem ser transportados para as água superficiais e subterrâneas após fortes eventos da chuva, o que representa um inesperado risco para os organismos aquáticos. Devido à sua constante aplicação em várias culturas, torna-se necessário o desenvolvimento de novos métodos analíticos para determinar pesticidas, com o objetivo de minimizar os efeitos negativos que seu uso possa causar ao meio ambiente, e principalmente aos recursos hídricos (BERGSTROM, 2011).

Vários procedimentos analíticos têm sido utilizados para a determinação de inseticidas neonicotinóides em alimentos, amostras agrícolas e ambientais. Métodos instrumentais modernos, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - em inglês High Performance Liquid Chromatography) e espectrometria de massa, mostraram excelente sensibilidade e seletividade de modo a permitir análise de inseticidas neonicotinóides em diversas amostras residuais (YAMAMURO, 2014). No entanto, a maioria desses métodos é deficiente em simplicidade, exigindo preparação prévia da amostra, custo alto e de difícil acesso.

A técnica VRC/VOQ empregada neste trabalho está associada às reações eletroquímicas nas quais o analito é pré-concentrado na superfície do eletrodo de trabalho antes da aquisição do sinal em corrente ser registrada no voltamograma. Logo, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido em função do potencial correspondente para tais espécies químicas (PACHECO, 2013). As principais técnicas utilizadas em processos de pré-concentração são: Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) e Voltametria de Redissolução Catódica (VRC), (WANG, 2006).

Nas décadas passadas, usavam-se bastante o eletrodo de gota de mercúrio (EGM) por apresentar boa sensibilidade para detecções de pesticidas. Do ponto de vista ambiental, há uma tendência dos pesquisadores de se evitar o uso de mercúrio como material eletrodico por apresentar efeitos toxicológicos (INJANG et al., 2010; SABINO, et al., 2011). Tal desvantagem tem impulsionado a busca de eletrodos alternativos para análises voltamétricas de pesticidas (SABINO, et al., 2010). Tais como: carbono vítreo (CHANDRASEKARAN, 2012), amálgama de prata, (PUTEK, 2012; CHORTI, 2014).

A escolha do eletrodo de trabalho deve levar em conta que o material apresente boas respostas em corrente, com elevada razão sinal/ruído e boa reprodutibilidade da resposta analítica (SOUZA et al., 2011). Recentemente o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) tem sido bastante empregado em reações eletroquímicas. De fato, ele possui propriedades significativas das diferentes formas alotrópicas de carbono comumente utilizadas em eletroquímica, como os eletrodos de grafite pirolítico e de carbono vítreo. As baixas correntes capacitivas observadas na polarização do eletrodo de DDB o classificam como excelente ferramenta eletroanalítica (LARANJEIRA, 2008).

Em função da sensibilidade dos métodos voltamétricos e as excelentes propriedades dos eletrodos DDB, este trabalho teve como objetivo o estudo da técnica Voltametria de Redissolução Catódica em conjunto a Voltametria de Onda Quadrada VRC/VOQ, utilizando os eletrodos DDB na determinação do TMX em solução aquosa. Após a otimização dos parâmetros voltamétricos, a metodologia proposta foi avaliada com base nas seguintes figuras de mérito: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e em seguida, aplicada na detecção do TMX em amostras de águas coletadas no igarapé do rio Moraes no município de Maués-Am.

2-OBJETIVOS

2.1 Geral

Detectar o inseticida tiametoxam (TMX) em amostras de água contaminadas por meio de técnicas voltamétricas empregando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB).

2.2 Específicos

- Caracterizar morfológica, estrutural e eletroquímica os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB);
- Identificar as melhores condições experimentais por meio dos parâmetros de voltametria de redissolução catódica em conjunto a voltametria de onda quadrada (VRC/VOQ) na detecção do TXM;
- Avaliar o método proposto de acordo com os critérios de DOQ-CGCRE 008Q 2010, por meio do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).
- Aplicar os eletrodos DDB para determinar tiametoxam (TMX) em amostras de águas reais.

3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Agrotóxicos / Pesticidas

Ao longo dos últimos anos, o uso de agrotóxicos tornou-se prática generalizada na agricultura o que tem sido intensamente empregado para o aumento na produtividade das lavouras brasileiras (CHORTI, 2014). Estima-se que 4×10^6 toneladas de agrotóxicos são aplicados anualmente para terras agrícolas em escala global para manter altos níveis de produção (SANCHEZ-BAYO, 2011). Os agrotóxicos como visto, são constituídos por uma grande variedade de substâncias químicas ou produtos biológicos. São produtos desenvolvidos para matar, exterminar, combater, dificultar a vida (muitos atuam sobre processos específicos, como os reguladores do crescimento vital). Assim, por atuarem sobre processos vitais, em sua maioria, esses compostos têm ação sobre a constituição física e a saúde do ser humano (EPA, 2013).

Os agrotóxicos podem demorar anos para se degradarem no solo ou na água e os chamados metabólitos da degradação podem ser tão ou mais tóxicos que os agrotóxicos inicialmente usados (LONDRES, 2011). Assim, não existe uso de agrotóxicos sem a contaminação do meio ambiente e, conseqüentemente, que não afete as pessoas que trabalham ou vivem próximo à área aplicada.

Em 1970, o mercado mundial foi dominado por três principais classes de pesticidas: organofosforados, os carbamatos e os piretróides sintéticos. Em 1998, foi desenvolvido o inseticida neonicotinóides TMX, o qual pertence a classes de agentes neuro-ativos nos quais são quimicamente relacionados com a nicotina (CHANDRASEKARAN, 2012). Pesticidas neonicotinóides têm excelente eficácia e baixa toxicidade para mamíferos e ao meio ambiente quando comparado a organofosfato e carbamatos (XIAO, 2013).

Embora a presença de agrotóxicos não seja necessária, mas com o jeito moderno de se fazer agricultura chega a ser inevitável. Existem crescentes preocupações sobre seu uso excessivo e os efeitos colaterais para a saúde humana, causada pelo consumo de alimentos com resíduos de agrotóxicos (CHORTI, 2014). Em 2012 a ANVISA por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em alimentos (PARA), divulgou a relação detalhada de ingredientes ativos não autorizados (NA) e acima do limite máximo de resíduos (LMR), respectivamente detectados nas amostras coletadas como mostra a Tabela 01.

Tabela 01 - Ingredientes ativos detectados acima do LMR permitido nas amostras (PARA 2012).

Produto	Grupo químico	Ingrediente ativo	LD	LQ	Quant.	LMR	Mín	Máx
Abobrinha	Neonicotinoide	Imidacloprido	0,005	0,01	1	0,05	1,497	1,497
		Tiametoxam	0,005	0,01	5	0,02	0,027	0,061
	Total				6			
Alface	Dicarboximida	Iprodiona	0,04	0,08	1	1	1,45	1,45
	Estrobilurina	Azoxistrobina	0,01	0,02	1	1	1,57	1,57
	Neonicotinoide	Imidacloprido	0,005	0,01	12	0,5	0,56	10,79
	Triazol	Difenoconazol	0,01	0,02	1	0,5	0,8	0,8
	Total				15			
Feijão	Organofosforado	Clorpirifos	0,005	0,01	1	0,1	0,101	0,101
		Metamidofos	0,01	0,02	6	0,01	0,018	0,054
	Pirazol	Fipronil	0,005	0,01	1	0,01	0,04	0,04
	Total				8			
Fubá de Milho	Organofosforado	Clorpirifos	0,01	0,02	2	0,1	0,14	0,71
	Piretroide	Bifentrina	0,01	0,02	2	0,02	0,04	0,05
	Total				4			
Tomate	Análogo de pirazol	Clorfenapir	0,04	0,08	1	0,2	0,23	0,23
	Benzimidazol	Carbendazim	0,005	0,01	2	0,2	0,38	1,13
	Organofosforado	Fentoato	0,005	0,02	1	0,1	1,29	1,29
	Piretroide	Cipermetrina	0,02	0,04	5	0,1	0,14	1,19
		Esfenvalerato	0,01	0,02	5	0,05	0,06	0,11
		Lambda-cialotrina	0,01	0,02	1	0,05	0,07	0,07
	Pirimidinilcarbinol	Fempropatrina	0,03	0,06	1	0,2	0,26	0,26
Total				16				
Uva	Benzimidazol	Carbendazim	0,005	0,01	2	0,7	0,72	0,879
	Ditiocarbamato (CS ₂)	Ditiocarbamato (CS ₂)	0,1	0,5	1	3	4,209	4,209
	Metilcarbamato de benzofuranila	Carbofurano	0,005	0,01	1	1	1,695	1,695
	Neonicotinoide	Clotianidina	0,005	0,01	2	0,01	0,012	0,016
		Tiametoxam	0,005	0,01	4	0,02	0,023	0,177
	Triazol	Difenoconazol	0,005	0,01	1	0,2	0,443	0,443
	Total				11			

A Tabela 01 apresenta a relação detalhada de ingredientes ativos acima do LMR respectivamente, detectados nas amostras coletadas. Para cada ingrediente ativo são informados os valores de (LD) e de (LQ), a quantidade de amostras com irregularidades e os valores mínimos e máximos também foram quantificados. Adicionalmente, é informado o LMR para cada ingrediente ativo (Valores expressos em mg/Kg).

De acordo com o PARA as amostras foram encaminhadas aos laboratórios, cuja análise foi realizada pelo método analítico de multirresíduos ou metodologias específicas previamente validadas. O método multirresíduo (MRM, do inglês *Multiresidue Methods*) consiste em analisar diferentes ingredientes ativos de agrotóxicos em uma mesma amostra. Com relação à extração, têm sido utilizados, segundo o laboratório executor, os métodos

QuEChERS (do inglês *Quick, Easy, Cheap, Rugged and Safe*, que se traduz por rápido, fácil, barato, confiável e seguro) e Mini-Luke modificado. Os dois métodos proporcionaram uma boa extração dos analitos, reduzindo o consumo de solventes e de matriz amostral.

3.1.1 Classificação de Pesticidas

Os pesticidas, como têm sido estudados, são constituídos por um grande número de substâncias químicas que têm a função de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos. Nesse contexto, a Tabela 02 apresenta as mais variadas formas de classificar pesticidas de acordo com o tipo de organismo que atacam.

Tabela 02 - Classificação de pesticidas e organismo de ataque.

Tipo de Pesticidas	Alvo de Ataque
Acaricida	Ácaros, Aranhas, Carraças
Avicida	Pássaros
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas, Ervas daninhas
Inseticidas	Insetos

Fonte: Adaptada de Nogueira, 2013.

3.1.2 Toxicidade de Pesticidas

O uso de pesticidas de maneira inadequada pode contaminar os produtos agrícolas, água subterrânea e meio ambiente, dependendo do grau de contaminação, pode trazer riscos irreversíveis à saúde humana, podendo causar efeitos desfavorável ao sistema nervoso central além de problemas cancerígenos (MORAIS, 2014). A toxicidade de pesticidas é medida através do valor de LD50 (dose de pesticida administrada de que resulta na morte de 50 % da totalidade dos animais testados), que de acordo com os critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos EPA, a classificação em grupos distintos de toxicidade depende da introdução no organismo por via oral, dérmica ou por inalação (EPA, 2013). De acordo com estes critérios, a Tabela 03 apresenta as classificações relativas à toxicidade de pesticidas.

Tabela 03- Classificação toxicológica dos pesticidas

Classificação	Classe	DL50 para os ratos (mg/Kg)			Faixa
		Oral	Dérmica	Inalação	
Extremamente tóxico	I	< 50	< 200	< 0,2	vermelha
Muito tóxico	II	5-500	200-2000	0,2-2,0	amarelo
Moderadamente tóxico	III	500 – 5000	2000–20000	2,0 -20	azul
Pouco tóxico	IV	> 5000	> 20000	> 20	verde

Fonte: Adaptada de Costa (2013).

Essa classificação toxicológica dos pesticidas é feita com base em estudos de laboratório, na qual, ratos ou outros animais são expostos a concentrações crescentes de um determinado produto. Estes estudos determinam a Dose Letal (DL50), ou seja, quantos miligramas do produto tóxico por quilo de peso corporal são necessários para matar 50% das cobaias expostas durante um período predeterminado de tempo (FRIEDRICH, 2013).

3.1.3 Inseticidas Neonicotinóides

Os neonicotinóides são uma nova classe de inseticidas quimicamente relacionadas com a nicotina (ZABAR, 2012; JOVANOVA, 2015). Em menos de 20 anos, os neonicotinóides tornaram-se a classe de inseticidas mais amplamente utilizadas. A presença de inseticidas no mercado mundial já responde por pelo menos um quarto em aplicações nas diversos tipos de culturas (AGROPAGES, 2013). No entanto, os neonicotinóides estão entre os inseticidas mais eficazes para o controle de insetos sugadores, como: pulgão-verde, a mosca branca, bichos-mineiro, tripses, e um número de insetos coleópteros. Suas propriedades físico-químicas fazem-se úteis para várias aplicações, incluindo a aplicação foliar com pulverizador costal, aplicação aérea, tratamento de sementes e de esguicho no solo (TING, 2012).

Neonicotinóides atuam como agonistas no receptor de acetilcolina nicotínica e interfere a transmissão de mensagens neuronais em insetos de maneira mais eficiente que em

mamíferos e vertebrados (JOVANOVA, 2015) o que os leva um aumento na fabricação de inseticidas na indústria agrícola (BASS, 2015).

Os neonicotinóides são registrados globalmente em mais de 120 países, representando quase 25% do mercado global de pesticidas, e eles estão entre os inseticidas mais eficazes para o controle de insetos (CHORTI, 2014). O TMX pertence a este grupo, e atua seletivamente sobre o sistema nervoso central dos insetos, apresenta também baixa toxicidade em mamíferos, podendo causar efeitos teratogênicos ou mutagênicos em aves e peixes (TAVARES, 2015).

3.1.4 Toxicidade a Organismos não Alvos

A intoxicação por agrotóxicos é um importante contribuinte para um grande número de suicídios em todo o mundo, mas, poucos estudos investigaram a epidemiologia de suicídios por agrotóxicos em países que chega a ser comumente usado em diferentes culturas (CHANG, 2012). Entre 2006 e 2015 a estimativa total de suicídios com os agrotóxicos são baseados em dados de 108 países. Os dados para 102 desses países foram obtidos no banco de dados da Organização Mundial da Saúde (OMS). Para os 6 países restantes que incluem a Índia e China, os dados foram obtidos da literatura. Os estudos mostraram a incidência de aproximadamente 110 mortes, compreendendo 13,7% de todos os suicídios por agrotóxicos nos países investigados (MEW, 2017).

Os efeitos causados por agrotóxicos sobre a saúde humana podem ser de dois tipos: 1) efeito agudo, ou aquele resultante da exposição a concentrações de um ou mais agentes tóxicos capazes de causarem danos efetivos aparente em um período de 24 horas; 2) efeitos crônicos, ou aqueles resultantes de uma exposição continuada de doses relativamente baixas de um ou mais produtos. Estudos indicam que TMX é um composto pouco tóxico a mamíferos, apresenta Dose Letal de (DL50 oral = 1563 mg. kg⁻¹; DL50 dérmica = >2000mg.Kg⁻¹) com uma classificação toxicológica III- Medianamente tóxica (TORRES, 2009). Em razão de tais estudos em ratos no laboratório, a ANVISA estabeleceu uma Ingestão Diária Aceitável em humanos de 0,02 mg.Kg⁻¹ por peso corpóreo, levando em conta o fator de segurança que corresponde 100 vezes em relação o nível sem efeito tóxico observável que é de 2,00 mg.Kg⁻¹ por peso corpóreo (ANVISA, 2013).

3.1.5 Tiametoxam (TMX)

A partir de 1998, a Syngenta Proteção de Cultivos Ltda lançou o inseticida TMX (Figura 01) considerado de segunda geração com uma estrutura diferente original e com grande atividade sistêmica (NOGUEIRA, 2013). Segundo (ZHOUGUANG, 2013) o inseticida TMX pertence à nova classe dos neonicotinóides, subclasse dos tianicotinil. Há registros de sua ação para mais de 115 culturas em pelo menos 64 países. O TMX atua seletivamente com fortes efeitos sobre o sistema nervoso central dos insetos e com baixas toxicidades para mamíferos (CHORTI, 2014; PANIC, 2015).

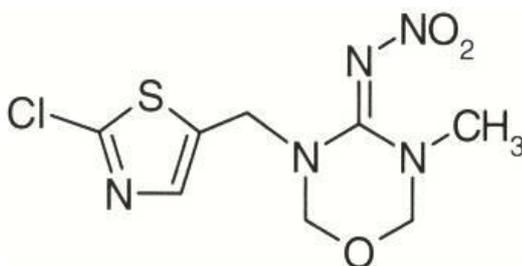


Figura 01 - Desenho esquemático da estrutura química do inseticida TMX.

O TMX é um composto químico sintético de ação sistêmica, sem cheiro, granulado dispersivo. Apresenta alta solubilidade em água equivalente a 4,1 g. L⁻¹ em uma temperatura de 25°C. Seu coeficiente de partição octanol e água é de -0,13 em pH= 6,8, o que caracteriza como um composto polar (ALRAHMAN, 2014). Seu ponto de fusão é 139,1°C e apresenta uma massa molar de 291,72 g.mol⁻¹.

É um composto derivado da clorotiazoyl (ASTM, 1992), empregado em várias culturas, com um período de meia-vida no solo entre 40-300 dias como mostra a (Tabela 04).

Tabela 04 - Características gerais de TMX

Propriedades	Descrição
N° CAS	153719-23-4
Classificação toxicológica	III
Meia – vida solo	40-300 dias
Ingestão Diária Aceitável (IDA)	0,02 mg / kg p.c
Pressão de Vapor	4.959×10^{-11} mm Hg
Ponto de Fusão	139,1°C
Modalidade de emprego	Aplicação no solo, sementes, foliar.
Culturas	Abacaxi, alface, algodão, batata, café etc.

Fonte: Adaptada de (Torres, 2009)

3.1.6 Modo de Ação TMX

O TMX é um inseticida neonicotinóide com um grande potencial de ação em baixas concentrações (JOVANOVA, 2015). O TMX apresenta dois grupos de ação: contato e sistêmico. O de contato não penetra no tecido vegetal e não translocam dentro do sistema vascular das plantas enquanto que o sistêmico quando aplicados nas folhas, ramos e raízes, absorvem e translocam para várias regiões da planta (CANARIN, 2011; HUTH, 2012). O seu mecanismo de ação é idêntico ao dos outros neonicotinóides e atua seletivamente no sistema nervoso dos insetos, como agonista de receptores nicotínicos da acetilcolina (nAChR) (TAILLEBOIS, 2014; UŠAJ, 2014).

3.1.7 Aplicações

Por ter uma excelente absorção e translocação, é empregado no controle de algumas espécies de insetos sugadores e mastigadores como pulgões (*Aphididae*), besouro (*Leptinotarsa decemlineata*), largata da raiz do milho (*Diabrotica virgifera*), tripses (*Thrips tabaci*) e outras espécies de pragas nocivas que atacam de forma indesejável as mais variadas culturas tais como arroz e algodão (ALRAHMAN, 2014). O produto é comercializado no Brasil como Actara, tendo como ingrediente ativo ou nome comum o TMX, é utilizado por meio de pulverização sobre as folhas, incorporação ao solo e tratamento de sementes (OLIVEIRA, 2009; PAPP, 2010).

3.2 MÉTODOS DE DETECÇÃO DO TMX

3.2.1 Detecção do TMX Via Cromatografia

(BITTENCOURT, 2008) utilizando CG/DCE (cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons) e CG/DIC (cromatografia gasosa com detector de ionização em chama), e uma extração sólido-líquido de tubérculos e solo, obtiveram uma recuperação média de TMX de 73,47 % com estimativa de erro de 2,10 % e obteve LD do método de 3,30 µg/L e LQ de 10,00 µg/L.

(MORAIS, 2014) aperfeiçoou e validou um método simples e de baixo custo baseado na extração de partição sólido-líquido com baixa temperatura (SLE-LTP) para análises de resíduos dos pesticidas TMX, triadimenol e deltametrina em amostras de abacaxi, utilizando cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (GC-ECD- do inglês- Eléctron Capture Detector). A técnica SLE-LTP foi satisfatória com recuperações de até 90%, a resposta cromatográfica variou de 0,04 para 1.30 µg.g⁻¹. Os LQs dos pesticidas foram menores que os LMR permitidos para estes pesticidas em amostras de abacaxi por parte da União Européia.

(RAHMAN et al., 2015) desenvolveu um método simultâneo para analisar TMX, clotianidina e seus metabólitos em acelga utilizando espectrometria de massa (no modo de ionização positiva por eletropulverização usando o modo de monitorização de reação múltipla) para estimar o padrão de dissipação e o resíduo limite pré-colheita (PHRL). A calibração mostrou boa linearidade com coeficiente de determinação (r^2) ≥ 0.998 . O (LD) e (LQ) foram de 0,007 e 0,02 mg. Kg⁻¹. O método foi validado em triplicata, em concentrações diferentes. As recuperações foram de 87,48 -105,61% com desvio padrão relativo (RSD) <10 foram obtidas para ambos os analitos.

(PORTILHO, 2014) utilizou a técnica (HPLC) e obtiveram-se recuperações médias de a 89,6 % ($\pm 3,7$) para tiametoxam, 100,5 % ($\pm 4,1$) para permetrina e 92,5 % ($\pm 4,5$) para bifentrina, com coeficientes de variação inferiores a 14 % para todos os inseticidas. Os LD para TMX, bifentrina e permetrina foram 0,07; 0,05 e 0,05 µg. g⁻¹, e o LQ para todos os inseticidas foram de 0,25 µg. g⁻¹.

(RANCAN, 2006) criou um método por meio HPLC pós-coluna com um detector eletroquímico para determinar TMX em amostras de abelha. O método analítico foi baseado em um procedimento por extração em amostras com acetona, seguido de separação cromatográfica em uma coluna C18 - RP operado por 60 mM de tampão fosfato (75/25) com

um pH= 2,7. Um reator fotoquímico foi usado como uma ferramenta para verificar e quantificar a presença de TMX e eventualmente distinguir nas amostras possíveis interferências. A detecção foi realizada com um potencial de 880 mV depois de uma fotoativação com uma luz de 254 nm. A dose detectável foi de 0,002 mg.Kg⁻¹, com uma taxa de recuperação entre 59,88 a 71,62%.

(ROCHA, et al.; 2012) com análises de TMX em HPLC/UV, obteve LD igual a 0,36 µg/L e LQ igual a 1,20 µg/L com coeficiente de correlação $r^2 = 0,999$. (ROSSO, 2013) detectou TMX em HPLC/UV com LD igual a 0,00019 µg/L e LQ igual a 0,00063 µg/L com coeficiente de correlação $r^2 = 0,999$.

(ZHANG et al., 2017) utilizou HPLC/MS para a medição de neonicotinóides em água natural no intervalo de concentrações (0,03-100 µg/L) contendo várias quantidades de componentes da matriz. As recuperações de acetamipride, imidaclopride, tiaclopride e TMX das amostras variaram de 76,3% a 107% enquanto a clotianidina e o dinotefurano apresentaram recuperações relativamente mais baixas. O método foi sensível com LD na faixa de 1,8 - 6,8 ng /L para todos os neonicotinóides. Finalmente, o método desenvolvido foi validado por medição de traços de neonicotinóides em água natural.

3.2.2 Métodos Eletroquímicos

(CHORTI, 2014) determinou o TMX pela técnica de voltametria de Pulso Diferencial (VPD), em um eletrodo de prata modificado em amálgama (m-AgSAE). O eletrólito de suporte utilizado foi o Britton-Robson em pH = 10. O TMX foi determinado diretamente em amostras de água potável e do rio com um LD de 100 µmol.L⁻¹ e LQ em 0,36 e 0,46 µmol. L⁻¹.

(GUZSVANY, 2006) determinou TMX por estudos eletroanalíticos em voltametria de pulso diferencial (VPD) em tampão Britton - Robinson (pH = 8,0) na faixa de concentração de 1,26 - 45,0 mg / cm³. A reprodutibilidade do sinal analítico foi caracterizada por um desvio padrão relativo menor que 1,5%, e os valores calculados de limites de detecção e de quantificação foram 0,38 mg / cm³ e 1,26 mg / cm³, respectivamente. A aplicabilidade do eletrodo carbono vítreo modificado com filme de bismuto foi testada em amostras reais de batata e milho de origem agrícola.

(SABINO, 2010) determinou TMX por estudos eletroanalíticos em voltametria de pulso diferencial (VPD) em tampão fosfato (pH = 7,0) num sistema de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo (CV) como eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como auxiliar e como

eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl⁻ (0,1 mol/L). Os eletrodos CV foram modificados adicionando-se 10 µL do gel de quitosana-Ag⁺ (CV/Q-Ag⁺) e 10 µL de dispersão de nanotubo de carbono NTC (CV/NTC) respectivamente. Uma análise qualitativa foi realizada por voltametria cíclica na qual evidenciou uma onda catódica irreversível (Epc) em -1,12 V. A partir dessa informação foram feitas curvas analíticas em eletrodos CV, CV/NTC e CV/Q-Ag⁺ a fim de se obter o eletrodo mais sensível para determinação do TMX. Os valores de potencial de pico catódico Epc, (LD) e (LQ) obtidos para cada eletrodo são mostrados na Tabela 05.

Tabela 05- Resultados de alguns parâmetros estudados por diferentes eletrodos.

	CV	CV/NTC	CV/Q-Ag ⁺
Epc (V)	-1,12	-0,89	-0,61
LD (µmol/L)	15,16	0,19	1,76
LQ (µmol/L)	50,55	6,19	5,87

Fonte: Sabino, 2010

(KUMARAVEL, 2012) utilizou em seu trabalho o eletrodo de carbono vítreo modificado em que se desenvolveu uma sonda de detecção para a determinação eletroquímica de TMX. O eletrodo oferece um potencial muito baixo de redução para o TMX em comparação com outros eletrodos modificados relatados na literatura. Uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração foi obtida a partir voltametria de pulsos diferencial de 0,1 a 9 µM e o LD foi de 0,1µM. O eletrodo modificado é altamente estável podendo ser utilizado das medidas na detecção de TMX. O emprego do eletrodo como sensor proposto foi testado em amostras de batata. Os resultados mostraram boa concordância com os métodos de HPLC, VC e VPD como técnicas de sensoriamento.

3.3 TÉCNICAS ELETROANÁLITICAS

A química eletroanalítica compreende um grupo de métodos analíticos qualitativos e quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução contendo o analito em uma célula eletroquímica (HOLLER, 2009). Estes métodos envolvem uma série de medidas em algumas propriedades como, diferença de potencial, corrente elétrica, resistência e quantidade de cargas, a partir de reações químicas ou físicas que ocorrem com o analito e os demais componentes presentes no meio. Quando os elétrons na reação redox fluem através de um circuito elétrico, tais aspectos dessa reação são entendidos por meio de medidas do sinal eletroanalítico e também pela diferença de potencial aplicado entre os eletrodos imersos em uma solução presente na célula eletroquímica (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

3.3.1 Voltametria

A voltametria é uma técnica bastante usada pelos químicos por apresentar um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações a respeito do analito são obtidas através da medida de corrente em função de um potencial aplicado durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica (COMPTON, 2013). Esta técnica apresenta métodos diferenciais, tais como a VOQ e VPD muito empregados na eletroanálise, oferecendo uma maior sensibilidade e perfis voltamétricos apropriados para os estudos quantitativos (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

A célula utilizada na voltametria é constituída de três eletrodos, sendo um deles um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar ou contra eletrodo. Assim, um potencial elétrico é aplicado entre os dois eletrodos (trabalho e de referência) em forma de varredura, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, carbono vítreo, dentre outros (RIBEIRO, 2012).

Na década de 70, Hance publicou o primeiro trabalho na área de determinação de pesticidas, utilizando técnicas eletroanalíticas na análise de resíduos de pesticidas em águas (ELBERT, 2008). A detecção de pesticidas por técnicas voltamétricas baseia-se na medida de corrente que resulta da eletroatividade dessa substância, que tem origem a oxidação ou redução da espécie química na superfície do eletrodo de trabalho (STOYTCHIEVA, 2011).

3.3.2 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica poderosa e versátil para aquisição qualitativa de informações sobre as reações eletroquímicas (AMARAL, 2012). É muitas vezes a primeira experiência realizada em um estudo eletroanalítico. Em particular, ela possibilita avaliar a reversibilidade de processos eletroquímicos, favorecendo a realização de estudos principalmente quando não se tem informações sobre a eletroatividade do analito (LOURENÇÃO, 2009). A partir do voltamograma obtido por meio da VC é possível obter informações quanto aos potenciais em que ocorrem os processos de transferência de elétrons (NOGUEIRA, 2013). Em qualquer caso, a medida de corrente é plotada em função ao potencial correspondente ao analito.

Na voltametria cíclica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo de maneira alternada para potenciais negativos e potenciais positivos na forma

de onda triangular (Figura 02 a). O método consiste em, a partir de um potencial inicial (E_i), a velocidade de varredura (v) prosseguir até o potencial final (E_f) e então retornar, com a mesma velocidade, ao valor inicial. Quando a velocidade de varredura é feita para potenciais positivos resulta a reação oxidação (Equação 01).



A partir do potencial final (ponto de inversão), a velocidade de varredura é realizada no sentido oposto, ou seja, de potenciais mais negativos, na qual é provocada a reação de redução como mostra a (Equação 02).



A direção inicial de varredura pode ocorrer nos dois sentidos (negativo ou positivo), dependendo da composição da amostra.

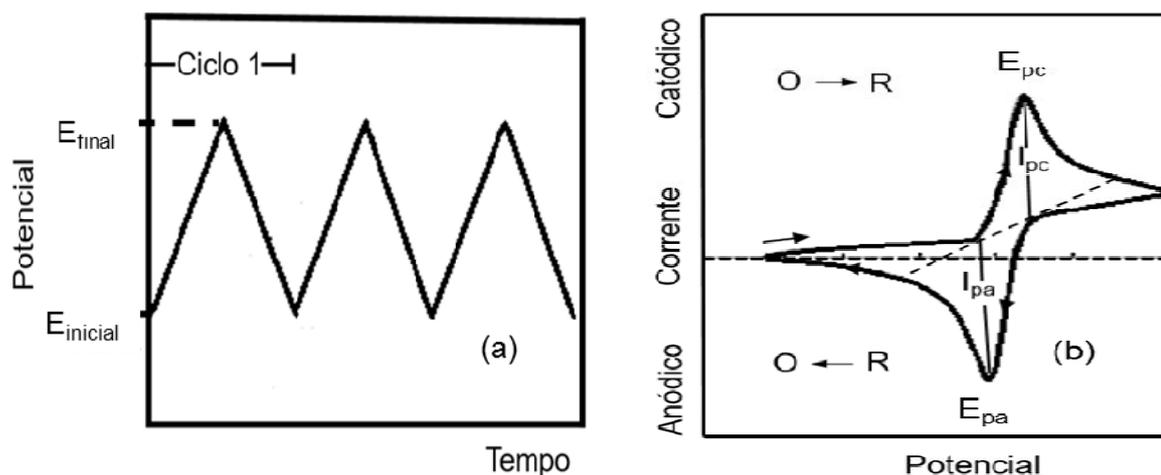


Figura 02- Aspectos característicos da voltametria cíclica (a) Ciclo de potencial ao longo do tempo, com o potencial inicial (E_i) e o potencial final (E_f); (b) Voltamograma cíclico para um sistema reversível, as medições dos picos de corrente (I_p) e os picos de potencial (E_p).

Fonte: Ribeiro, 2016.

O sinal de corrente registrada dá origem ao voltamograma (Figura 02 b), nos quais é possível verificar os aspectos básicos de um sistema totalmente reversível, mostra também os parâmetros usados para avaliação da reversibilidade das reações onde (I_{pa}) é a corrente de pico anódica, (I_{pc}) é a corrente de pico catódica, (E_{pc}) é o potencial de pico catódico, (E_{pa}) é o potencial de pico anódico.

3.3.3 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

Na década de 50, Geoffery Barker e seus colaboradores estudavam uma maneira de minimizar a corrente capacitiva residual por meio da técnica VOQ. Contudo, a técnica desenvolvida por Barker apresentou uma sensibilidade limitada com baixa velocidade de varredura e pequenos valores de amplitude (SOUZA, 2004).

Diante de tais limitações, em 1997 Chirstie, Turner e Osteryoung estudavam tais limitações na invenção feita por Barker, e obteram um novo modelo de VOQ, onde as medidas de corrente eram realizadas apenas ao final de cada pulso de potencial, tornando as análises mais rápidas e sensíveis devido principalmente a ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva, o que possibilitou a realização das análises em um curto período de tempo a altas velocidades de varredura (LOURENÇÃO, 2009).

Na VOQ atual, a excitação de pulsos que resulta na intensidade de corrente é realizada por meio da variação do potencial (ΔE_s) na forma de escada, sobreposta a aplicação de potencial na forma de onda quadrada (ΔE_p) em um período de tempo (2τ). A Figura 03 mostra a representação da aplicação de potencial a VOQ.

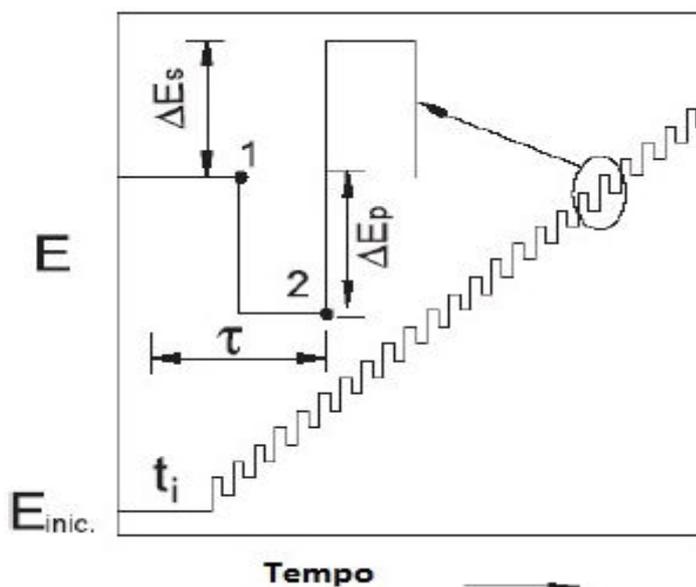


Figura 03-Forma de aplicação de potencial no voltamograma de onda quadrada.

Fonte: Lourenção, 2009.

As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto (no sentido a favor a varredura) e reverso (no sentido contrário a varredura), originando um pico com intensidade da corrente resultante ($\Delta I = I_d - I_r$). Sendo assim, a diferença entre a corrente direta e reversa

apresentam boa sensibilidade e a da corrente capacitiva sofrem um decaimento significativo. A Figura 04 apresenta voltamogramas que podem ser obtidos em um sistema reversível (A) e (B) em um sistema irreversível.

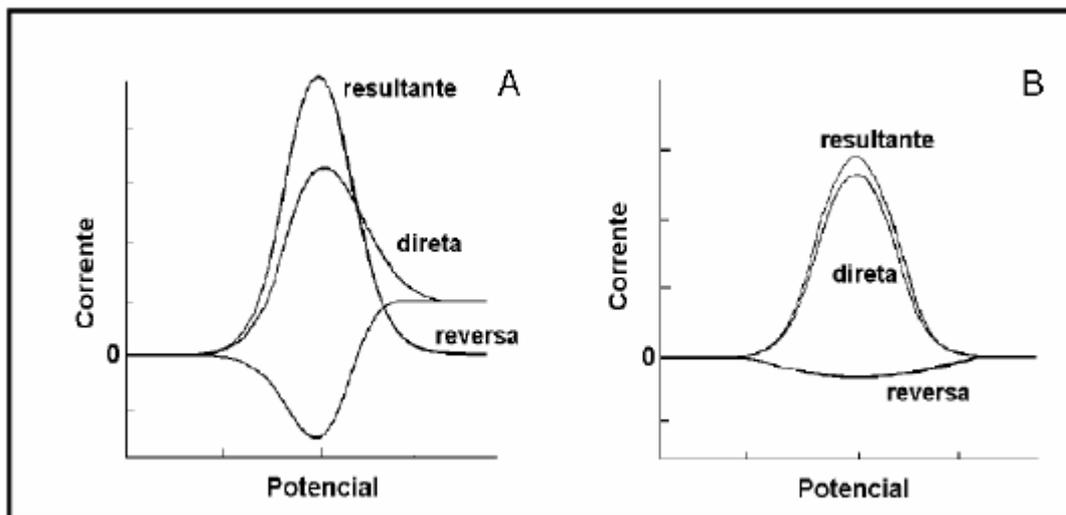


Figura 04-Voltamogramas de VOQ esquemáticos para sistema reversível (A) e para um sistema irreversível (B).

Fonte: Lourenção, 2009.

3.3.4 Voltametria de Redissolução

O termo redissolução é atribuído à combinação de uma etapa de pré-concentração, na qual uma fração do analito é depositada na superfície do eletrodo de trabalho antes da varredura adquirir o sinal inicial (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). No decorrer da determinação o analito é redissolvido por procedimentos de medição que geram picos anódicos ou catódicos com relação sinal-ruído favoráveis as técnicas analíticas.

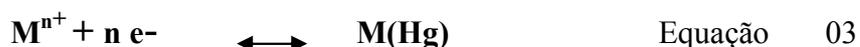
Uma alternativa para melhorar o limite de detecção é a utilização de processos de pré-concentração do analito a ser determinado, de maneira que a corrente faradáica possa ter maior intensidade, e menor corrente capacitiva. (ALI, F. 2014).

A análise voltamétrica por redissolução possui duas variantes, a voltametria de redissolução anódica (VRA) e a voltametria de redissolução catódica (VRC).

Na voltametria de redissolução anódica (VRA), a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição do analito na superfície do eletrodo, aplicando-se um potencial de deposição (E_p) constante e controlado da espécie eletroativa, usualmente sob agitação por um período de tempo, geralmente entre 30 e 300s (FERREIRA, 2013). Faz se necessário à

agitação durante a etapa de deposição para que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração do analito junto à superfície do eletrodo igual à do resto da solução. Sendo assim, a quantidade do analito depositada na superfície do eletrodo por convecção tende a ser maior que o transporte de massa ocorresse apenas por difusão.

Na etapa de deposição, ocorre a redução da espécie eletroativa, em particular o metal (M^{n+}), formando amálgama $M(Hg)$, para um eletrodo de mercúrio (Equação 03) ou, para eletrodos sólidos, depositados na superfície do eletrodo formando um filme metálico M (Equação 04)



Em todas essas etapas, a agitação é cessada e a solução é mantida em repouso por alguns segundos, para que a concentração do metal depositado entre em equilíbrio na superfície do eletrodo. Na etapa de redissolução, a varredura de potencial é realizada na direção anódica, na qual os metais depositados são oxidados em potenciais definidos. Observa-se na (Equação 05) a oxidação do metal (M) usando um eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho (AHMAD, 2010).



A voltametria de redissolução catódica (VRC) é um tipo de redissolução utilizada para uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (GHAMDI, 2014). Nesta voltametria, aplica-se um potencial anódico constante, que provoca a oxidação e deposição de uma fração do analito a partir de uma solução sob agitação. O eletrodo é mantido nesse potencial por alguns minutos até que o analito se acumule na superfície do eletrodo. Cessa então a agitação enquanto o eletrodo é mantido por alguns segundos ainda no potencial aplicado.

Na etapa de redissolução, a velocidade de varredura prossegue na direção catódica onde o voltamograma será registrado, obtendo-se o sinal analítico de acordo com a intensidade de corrente em função do potencial característico do analito. Em seguida, o analito depositado se redissolverá para o seio da solução, quando o seu potencial de pico for detectado.

Na Figura 05 ilustra o programa de excitação de voltagem que foi seguido no método de redissolução catódica.

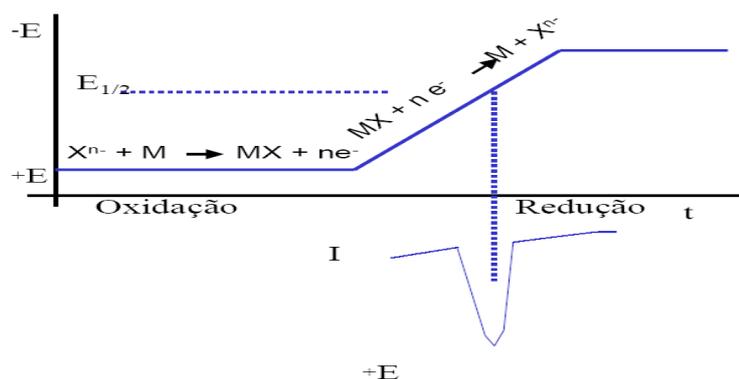


Figura 05- Excitação de voltagem no método VRC.

Fonte: OLIVEIRA, PEDRO, JOO. Aula-6 Voltametria.

A sensibilidade da voltametria de redissolução depende da combinação da pré-concentração obtida na etapa de deposição e da técnica voltamétrica empregada na etapa de redissolução (RATH, 2003).

3.4 ELETRODO DDB

O diamante dopado com boro (BDD) é um dos materiais eletródicos relativamente novos e de boas perspectivas no uso de determinações (BANDŽUCHOVÁ, 2015). O eletrodo DDB (Figura 06) foi descrito pela primeira vez nos anos oitenta e tem sido amplamente estudado em eletroanálise com excelentes propriedades eletroquímica, com uma ampla janela de potencial de trabalho que permite medições em potenciais anódico e catódico, com ênfase na determinação de compostos orgânicos (FERREIRA, 2016). Além das características citadas, o uso do DDB em eletroanálise é dependente da concentração do dopante, dos efeitos estruturais no filme de diamante, do teor de impurezas do carbono sp^2 , das orientações cristalográficas e, sobretudo, das terminações superficiais em hidrogênio e oxigênio (MATSUSHIMA, et al., 2012).

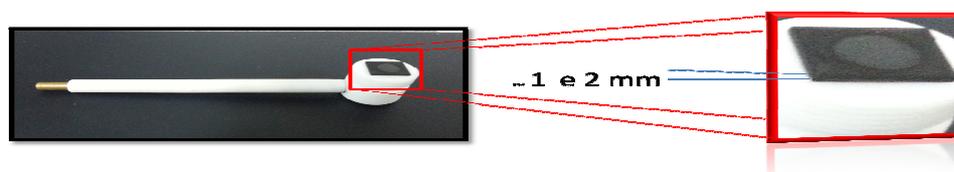


Figura 06 - Eletrodo DDB

Fonte: FERREIRA, 2016.

(COSTA, et al., 2017) Desenvolveram métodos voltamétricos sensíveis para a determinação de metomil (um pesticida carbamato) usando eletrodo DDB em (VOQ) e (VPD) e o tampão Britton-Robinson (pH= 2.0) como eletrólito de suporte. O LD e os intervalos de concentração dos métodos VOQ e DPV foram de $1,9 \times 10^{-5}$ e $1,2 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹ e 6,6 - 42,0 x 10⁻⁵ a 5,0 - 410,0 x 10⁻⁶ mol. L⁻¹ respectivamente. Os métodos propostos foram aplicados com sucesso em águas do rio, água da torneira e formulações comerciais mostrando recuperações médias de 80%.

(SVORC, 2013) usou um método eletroquímico, simples e sensível para a determinação da atrazina (Herbicida) em VOQ utilizando o eletrodo DDB. A atrazina forneceu um único pico de redução em -1,1 V vs Ag/AgCl na solução tampão Britton-Robinson a pH =3. O LD foi de 10 nM em parâmetros voltamétricos de onda quadrada otimizados ($f = 60$ Hz e amplitude de 80 mV). O método proposto foi aplicado com sucesso para a determinação da atrazina em amostras de água de rio.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Introdução

Neste tópico, será feita uma descrição dos equipamentos, eletrodos, reagentes e metodologias eletroquímicas utilizadas ao longo do trabalho experimental. Etapas do procedimento experimental nos estudos voltamétrico do TMX foram realizadas, desde a escolha da técnica, ativação dos elétrodos, bem como a preparação das diferentes soluções de eletrólito suporte até a determinação voltamétrica do inseticida em amostras de água natural, utilizando os eletrodos DDB. Em relação às técnicas utilizadas, são descritas as condições instrumentais analíticas utilizadas na VRC/VOQ.

4.2 Equipamento

4.2.1 Potenciostato

Os experimentos realizados neste trabalho consistiram nas medidas voltamétricas realizadas em um Potenciostato /Galvanostato AUTOLAB 302 N (Figura 07 A) da marca Metrohm, acoplado a um micro computador (Figura 07 B) e controlado pelo software NOVA VERSÃO 2.0. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI) do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal do Amazonas.

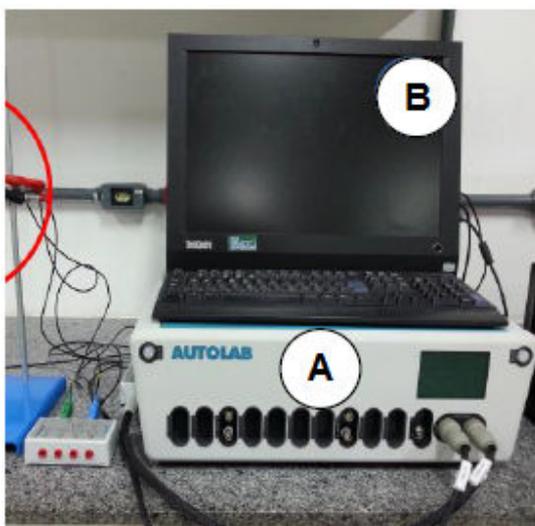


Figura 07-(A) Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB 302 N METROHM; (B) micro computador.

4.2.2 Célula para medições voltamétricas

Os ensaios voltamétricos foram realizados em uma célula de vidro de um só compartimento (Figura 08), com volume máximo de aproximadamente 50 mL e borda passiva para encaixe de três eletrodos:

- Eletrodos de trabalho constituídos por filmes de diamante dopados com diferentes concentrações de boro (5000 ppm e 8000 ppm);
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl 3 M;
- Eletrodo auxiliar ou contra eletrodo formado por um fio de platina adaptado em um tubo capilar.

Antes de cada medida, as soluções foram desaeradas pelo borbulhamento de gás N_2 durante 5 minutos de modo a evitar a interferência de gás O_2 nas soluções. Após a cada medida, a célula eletroquímica era lavada com detergente líquido, enxaguada com água deionizada, lavada com HNO_3 10% e novamente enxaguada com água deionizada em grandes quantidades. Os eletrodos também eram lavados com água tipo (Milli-Q) de modo a evitar a contaminação de possíveis resíduos de analitos.

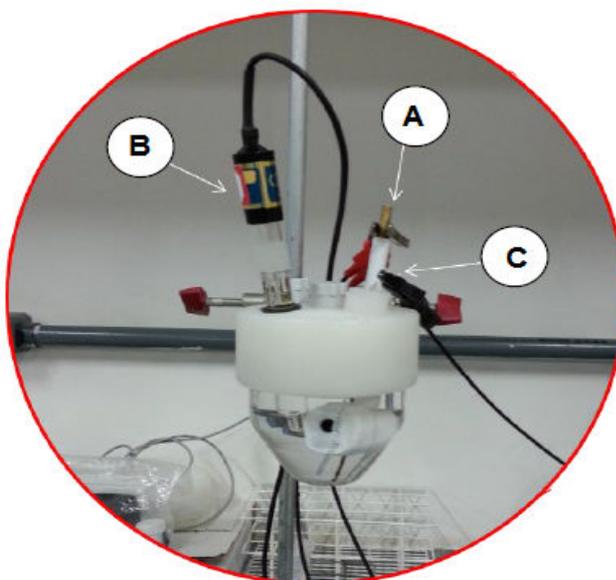


Figura 08 - Célula eletroquímica padrão com três eletrodos (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência e (c) eletrodo auxiliar.

Todas as medições voltamétricas foram realizadas à temperatura ambiente ($25^\circ C$), com um volume de solução dentro da célula eletroquímica de 25 mL.

4.3 - Eletrodos DDB

Os eletrodos DDB em níveis de dopagem 5000 ppm e 8000 ppm, foram crescidos sobre substrato de silício sintetizados pela técnica HF-CVD (do inglês, *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) que envolve reações químicas na fase gasosa. Os eletrodos foram fornecidos através da parceria com o Laboratório de Eletroquímica de Materiais Carbonosos – LABEMAC e Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, coordenados pela Professora Dr.^a Neidenêi Gomes Ferreira, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE para realização dos experimentos.

4.4 - Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados no preparo de soluções foram de grau analítico e água do tipo I, obtida através do sistema Millipore, Direct-Q® 3 (18,2 MΩ cm⁻¹). Na Tabela 06 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 06- Reagentes e suas procedências

Reagentes	Procedência	Pureza
Ácido Acético (C ₂ H ₄ O ₂)	Sigma - Aldrich	99,8%
Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	Dinâmica	99,8%
Acido Fosfórico (H ₃ PO ₃)	Nuclear	99,8%
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Sigma - Aldrich	98%
Ferricianeto de Potássio K ₃ [Fe(CN) ₆]	Synth	99%
Cloreto de Potássio (KCl)	Synth	99%
Tiametoxam (TXM)	Sigma - Aldrich	99,7%

4.4.1 Eletrólitos

O eletrólito suporte tem ampla aplicação em processos de oxidação e redução. A princípio, o eletrólito suporte deve ser escolhido de acordo às espécies químicas presentes na solução, e deve apresentar as seguintes características: elevada solubilidade, elevado grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser utilizado. Um

eletrólito de suporte pode ser um sal inorgânico ou orgânico, um ácido ou uma base, ou ainda uma solução tampão como acetato, citrato ou fosfato (WANG, 2006).

Neste trabalho experimental, a primeira opção para detecção do inseticida TMX foi a escolha do eletrólito suporte a ser empregado. Estudos foram feitos utilizando o cloreto de potássio KCl na concentração 1M com o valor de pH=6,4 preparado antes de cada análise. O KCl foi escolhido na detecção de TMX, uma vez que observou-se intensidade de corrente no pH mencionado em pico catódico característico do analito.

4.4.2 Tiametoxam

No procedimento analítico, utilizou-se o padrão de tiametoxam (99,7%) adquirido pela Sigma-Aldrich. Para os ensaios voltamétricos preliminares e avaliar a metodologia proposta, a solução padrão de TMX foi preparada na concentração $1,0 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$ em KCl 1M com pH=6,4. Em seguida a solução foi estocada em vidro escuro e mantida sob-refrigeração até a sua utilização.

4.5 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DOS ELETRODOS DDB

Nesta etapa do trabalho, os estudos das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB foram realizados por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Espalhamento Raman (Raman). Essas técnicas foram importantes na análise da superfície, bem como as estruturas do material.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As imagens obtidas por MEV auxiliam a observação das morfologias dos filmes e os grãos cristalitos. As análises foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais LAS/INPE.

Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação obtida na forma de imagens é de fácil interpretação. A principal função do MEV é produzir uma imagem da superfície de amostras volumosas, através da varredura com feixes de elétrons. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seções de cortes transversais de amostras, permitindo verificar a morfologia do substrato e interface (OLIVEIRA, 2012).

Difração de Raios X (DRX) - foi usada neste trabalho para investigar a orientação cristalográfica, composição, estrutura e fases presentes nos filmes DDB, em um equipamento de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD instalado no LAS/INPE.

Uma das técnicas mais importantes para determinação das estruturas cristalinas é a difração de raios X. A incidência de raios X sobre um plano atômico provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A maior parte do que é conhecido sobre espalhamento e arranjos dos átomos em materiais cristalinos tem sido determinada diretamente por estudos de difração (BRAGA, 2008). Os raios X são espalhados pelo arranjo dos átomos no cristal gerando interferências construtivas e destrutivas, uma vez que o comprimento de onda de radiação dos raios X é da mesma ordem de grandeza da distância entre as camadas dos átomos (ABREU, 2012).

A distância das camadas de átomos no cristal, o comprimento de onda dos raios X e o ângulo de difração, obedecem à lei de Bragg, conforme a equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação 05}$$

em que θ é o ângulo em que ocorre difração dos raios X, λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro 1,2,3..., que descreve a ordem de difração. Essas ordens de difração, representadas pelo número inteiro n , são úteis na resolução da estrutura de um sólido cristalino.

Espectroscopia de Espalhamento Raman – a espectroscopia de espalhamento Raman foi desenvolvida a partir da descoberta do efeito do espalhamento inelástico da luz, pelo cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 (ABREU, 2012). Quando a radiação passa por um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. Raman, explicou este efeito através das interações de fótons com as vibrações de rede ou de fônons. Os fônons são acoplados aos fótons por polarização induzida no cristal pelo campo elétrico de um feixe de luz intensa (BRAGA, 2008).

E uma técnica valiosa por apresentar uma sensibilidade na caracterização de materiais ao ambiente molecular das espécies analisadas. Para avaliar tanto a qualidade dos filmes, fases, como também a influência da inclusão do dopante boro a técnica de microscopia de espalhamento Raman é bastante adequada.

Os espectros de espalhamento Raman, nesta dissertação, foram obtidos com auxílio de um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da marca Renishaw, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais LAS/INPE.

4.6- CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS DDB

Para avaliação das atividades eletroquímicas dos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica (VC). Por meio desta técnica, foi possível obter a faixa de potencial de trabalho e foi também possível estudar a cinética de reversibilidade dos mesmos.

4.6.1- Estudo da Janela de Potencial

Os estudos para a determinação das faixas de potenciais de trabalho dos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm foram registrados por VC. Preparou-se uma solução com 50 mL de H_2SO_4 0,5 M como eletrólito suporte. Os ensaios de VC foram obtidos em varredura de potenciais no intervalo -1,5 a +3 V em uma velocidade de varredura de 30 mV/s.

4.6.2- Reversibilidade dos Eletrodos DDB

Para os estudos da cinética de reversibilidades dos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm, utilizou-se a técnica de VC. Preparou-se uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol.L⁻¹ em H_2SO_4 0,5 M como eletrólito suporte. As velocidades de varredura utilizadas ficaram nos intervalos de 5 a 100 mV/s.

A área eletroativa dos eletrodos de trabalho o DDB5000 ppm e DDB8000 foram calculadas a partir da equação de Randles-Sevcik.

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 06}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A (cm²) é a área do eletrodo, D (cm².s⁻¹) é o coeficiente de difusão, c (mol.cm⁻³) é a concentração das espécies eletroativas na solução e v (V. s⁻¹) é velocidade de varredura.

4.6.3 Procedimento para Ativação dos Eletrodos DDB

A limpeza e ativação dos eletrodos DDB foram realizadas de acordo com o procedimento feitos por (SALAZAR-BANDA et al., 2006; SALAZAR-BANDA et al., 2010). Antes da realização das medidas eletroquímicas com o analito, realizaram-se estudos da influência dos pré-tratamentos anódicos (TA) e pré-tratamentos catódicos (TC) aos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm a fim de se obter a sensibilidade dos eletrodos frente a molécula de TMX. Para tais estudos, os eletrodos foram submetidos a dois procedimentos

eletroquímicos em solução de H₂SO₄ 0,5 M. Sendo uma polarização anódica (aplicação de um potencial de +2,0 V por 300 s) e uma polarização catódica (aplicação de um potencial de -2,0 V por 300 s). Após cada procedimento os eletrodos foram lavados água tipo I. Esses procedimentos foram realizados em célula diferente da célula de medida com o analito sob investigação, usando a técnica cronoamperometria, sem agitação da solução durante a polarização.

4.7 Estudos dos Parâmetros VRA/VOQ - VCR/VOQ

Realizaram-se estudos dos parâmetros de VRA/VOQ e VCR/VOQ de modo a obter condições experimentais que pudessem influenciar no melhor sinal em corrente durante as medidas voltamétricas. Foram realizados experimentos em triplicatas com um ciclo de medição feito com os seguintes parâmetros: potencial de deposição (*Ed*), tempo de deposição (*Td*), frequência (*f*) e amplitude de pulso (*a*). Na Tabela 07 estão descritas as condições experimentais para cada uma das técnicas, com os vários parâmetros pré-estabelecidos.

Tabela 07-Parâmetros pré-fixados por VRA/VOQ-VRC/VOQ

Parâmetros	VRA/VOQ	VRC/VOQ
Potencial de deposição (V)	-1	+1
Tempo de deposição (s)	30	30
Amplitude (mV)	70	70
Frequência (Hz)	30	30

A partir dos parâmetros pré-estabelecidos, realizou-se a variação de cada parâmetro. O critério de escolha do melhor parâmetro foi a análises dos perfis voltamétricos das curvas obtidas, a relacionar o melhor sinal em corrente, menor ruído e largura das curvas bem definidas. Os experimentos realizados por meio das técnicas voltamétricas ocorreram após a adição TMX, na célula eletroquímica com eletrólito suporte KCl 1M.

4.8 Figuras de Mérito da Metodologia Eletroanalítica

A análise de um método analítico tem como objetivo principal demonstrar que o procedimento analítico é adequado para o uso pretendido, o que cientificamente significa que o valor obtido para a concentração do analito deve ser verdadeiro dentro do erro experimental (BRAHIM, 2016). Tais análises envolvem determinação da precisão, repetibilidade,

reprodutibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa de linearidade.

Neste trabalho, a metodologia proposta foi avaliada pela curva analítica e por meio do LD e LQ.

A curva analítica consiste na preparação de vários padrões que contém concentrações conhecidas da substância de interesse, nas quais são introduzidas no instrumento e a resposta instrumental é registrada (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). A resposta para o procedimento analítico deve ser avaliada para quantidades conhecidas de constituintes (padrão) de forma que a resposta para uma quantidade desconhecida do analito seja interpretada por meio de voltamogramas (ALMEIDA, 2013). Os dados resultantes são então colocados em forma de gráficos ou ajustando-os por meio de uma equação matemática denominada modelo de regressão, que pode ser representada como:

$$y = ax + b \quad \text{Equação 09}$$

em que **b** é o intercepto (o valor de *y* quando *x* for zero) e **a**, a inclinação da curva analítica. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação r^2 . Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 melhor será a reta descrita pela regressão linear.

O LD pode ser definido como a menor concentração detectada de um analito de forma confiável, considerando o ruído presente nos sinais. Enquanto que o LQ é a menor concentração do analito a qual pode ser quantificada na amostra com elevada precisão e exatidão aceitáveis. Dessa forma, a sensibilidade do método proposto pode ser avaliada por meio do cálculo de LQ com nível de confiança 95% (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

Assim, o LD e LQ na metodologia proposta, foram calculados a partir do coeficiente angular obtido da curva de calibração. Por meio dos critérios das Equações 07 e 08 foram registrados dez voltamogramas de brancos obtidos das correntes medidas no mesmo potencial do pico voltamétrico de TMX com a relação:

$$LD = 3,3Sb/B \quad \text{Equação 07}$$

$$LQ = 10Sb/B \quad \text{Equação 08}$$

Onde *Sb* é o desvio padrão do intercepto e *B* é o valor do coeficiente angular da curva analítica, os quais são essenciais na avaliação da aplicabilidade de um método.

4.9 Detecção do TMX em Amostras Reais

4.9.1 Coleta das Amostras e Armazenamento

Com objetivo de determinar o composto orgânico TMX em uma matriz ambiental real, foram coletadas cinco (5) amostras de água no mês de março de 2017. As coletas foram feitas em pontos diferentes próximas ao igarapé do rio Moraes (Figura 09), onde é realizado o processo de cultivo do guaraná na cidade de Maués cerca de 268 Km em linha reta de Manaus. A cidade de Maués é caracterizada por possuir uma forte produção agrícola de guaraná. No entanto, o jeito moderno de fazer agricultura, os leva a contaminar os rios e igarapés por resíduos de agrotóxicos empregados no cultivo dos guaranazais por via pulverização foliar e aplicação no solo.

As amostras foram coletadas em frascos de polietileno com capacidade de 1L, em seguida, foram colocadas em uma bolsa térmica com pedras de gelo mantendo-se resfriadas durante a viagem. No laboratório foram mantidas em um refrigerador dois dias antes de suas análises por voltametria. Com este fim, as amostras foram filtradas em seguida analisadas por procedimentos analíticos no laboratório de pesquisa em química inorgânica LPQI da UFAM.

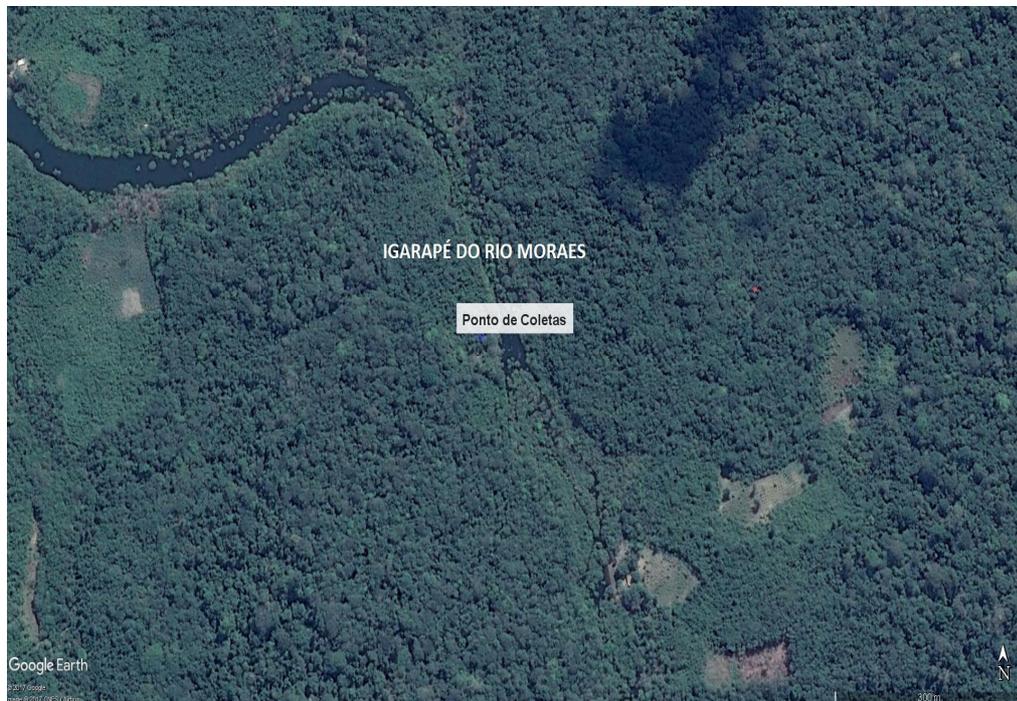


Figura 09- Imagem de satélite do Igarapé do rio Moraes município de Maués-AM
Fonte: **Google Earth Pro.**

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais

Neste trabalho, as caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes DDB foram realizadas por meio das técnicas MEV, DRX e Raman. Essas técnicas foram importantes por analisar a superfície, bem como as estruturas e a cristalinidade do material, as quais são fundamentais para se garantir a reprodutibilidade e confiabilidade das respostas eletroquímicas.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 10, mostraram que os filmes foram crescidos de maneira regular em toda a superfície do substrato para os dois eletrodos, sem a presença de fissuras ou delaminações. Além disso, é possível observar que o filme DDB8000 ppm mostra uma superfície mais rugosa, formada por grãos de diamantes bem facetados e simétricos, com textura uniforme, e orientação cristalográfica predominante (111). Segundo (GOODALL et al., 2014) eletrodo com superfície mais rugosa, aumenta a área eletroquímica e apresenta maior intensidade de corrente.

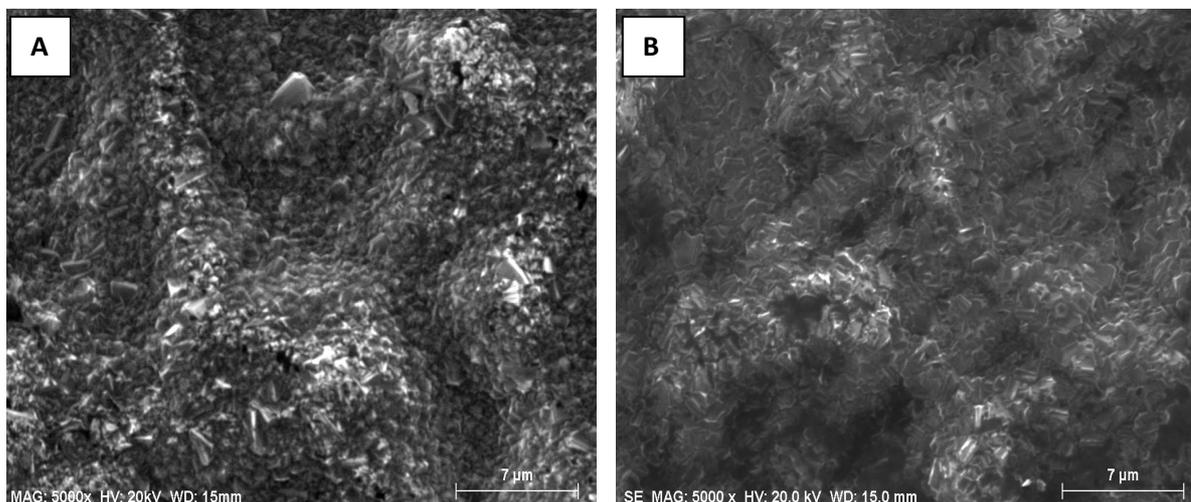


Figura 10- Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000 x para os eletrodos (A) DDB5000 ppm e (B) DDB8000 ppm.

5.1.2 Difração de Raios X

Com a finalidade de investigar as fases presentes nos filmes DDB, realizou-se estudos de Difração de Raios X com as amostras. A análise foi realizada no intervalo de 2θ igual a 5 a 80° .

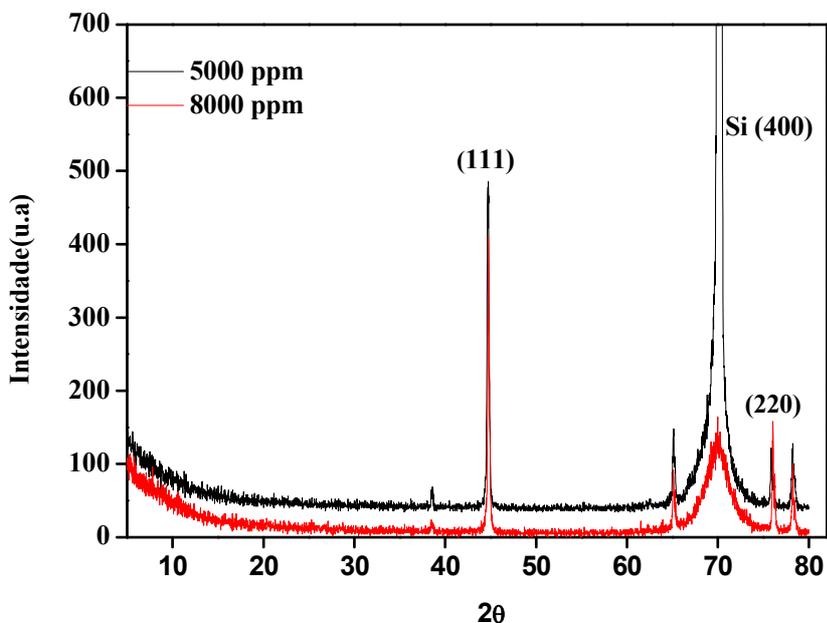


Figura 11- Difratoformas de Raios X dos eletrodos (a) DDB5000 ppm e (b) DDB8000 ppm.

Os difratogramas da (Figura 11) mostram as orientações cristalográficas dos filmes DDB5000 ppm e DDB8000 ppm crescidos sobre substrato de Si. As amostras apresentam picos afiados a $2\theta = 44,65^\circ$ e $76,20^\circ$, os quais se referem à fase do carbono diamante associados aos planos cristalográficos (111) e (220) respectivamente. Tais picos confirmam a presença da fase diamante e a cristalinidade do material (ENGENHORST, 2015; MIGLIORINI, 2016). Os valores de tamanhos dos cristalitos aos dois eletrodos foram calculados a partir da largura do pico a meia altura usando-se a equação de Sherrer. De acordo com a equação de Sherrer, o valor de tamanho do cristalito para o eletrodo DDB5000 ppm foi de 36,22 nanômetro, enquanto, para o eletrodo DDB8000 ppm foi de 42,55 nanômetro correspondente ao pico $2\theta = 44,65^\circ$. Os difratogramas mostram um pico mais intenso em $70,07^\circ$ associado ao plano (400) referente ao substrato Si (JAWAD, et al. 2012; YONG, 2014; BAI et al. 2015; POULOPOULOS, et al. 2015).

5.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A partir dos espectros de espalhamento Raman (Figura 12) foi possível indentificar a presença de carbonos do tipo sp^3 e sp^2 , bem como avaliar a microestrutura dos filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino sobre o substrato de Silício.

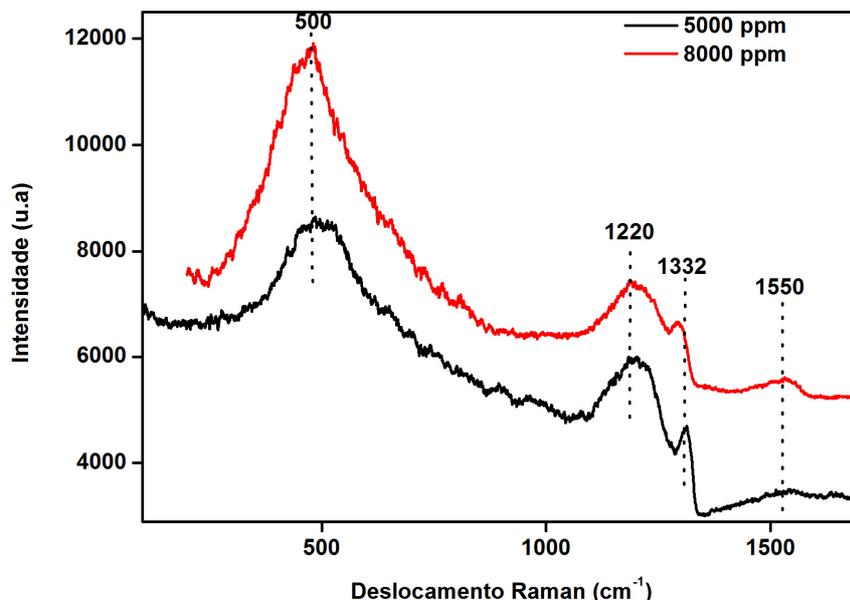


Figura 12- Espectros de Espalhamento Raman dos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm.

Os espectros de espalhamento Raman apresentados na Figura 12, confirmam a qualidade dos filmes de DDB5000 ppm e DDB8000 ppm e a sua reprodutibilidade. Analisando os dados dos espectros, observou-se a presença de uma banda característica de diamante em 1.332 cm^{-1} referente às ligações C–C do tipo sp^3 . As bandas em 500 cm^{-1} e 1.220 cm^{-1} são mais intensas com o eletrodo mais dopado em relação ao eletrodo menos dopado, evidenciando o aumento na incorporação de boro nos filmes (YU et al., 2013; ADE, 2015; CUI, 2015; YANG, 2015). Observou-se também aos eletrodos uma banda em torno de 1.550 cm^{-1} que pode ser atribuída à banda G correspondente a formação de carbono grafite (AZADFAR, 2015).

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica dos eletrodos DDB foi realizada pela técnica VC. Por meio desta técnica foi possível se determinar a faixa de potencial de trabalho e a reversibilidade dos eletrodos, frente aos sistemas constituídos por reações de oxidação e redução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

5.2.1 Janela de Potencial

A Figura 13 mostra a faixa de potencial de trabalho para os dois eletrodos DDB. Observa-se uma faixa de potencial de trabalho de aproximadamente 2,5 V para o eletrodo DDB5000 ppm e também para o eletrodo DDB8000 ppm. Esse valor de potencial obtido evidencia que os eletrodos permitem as detecções de compostos que possuem potenciais preferenciais positivos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

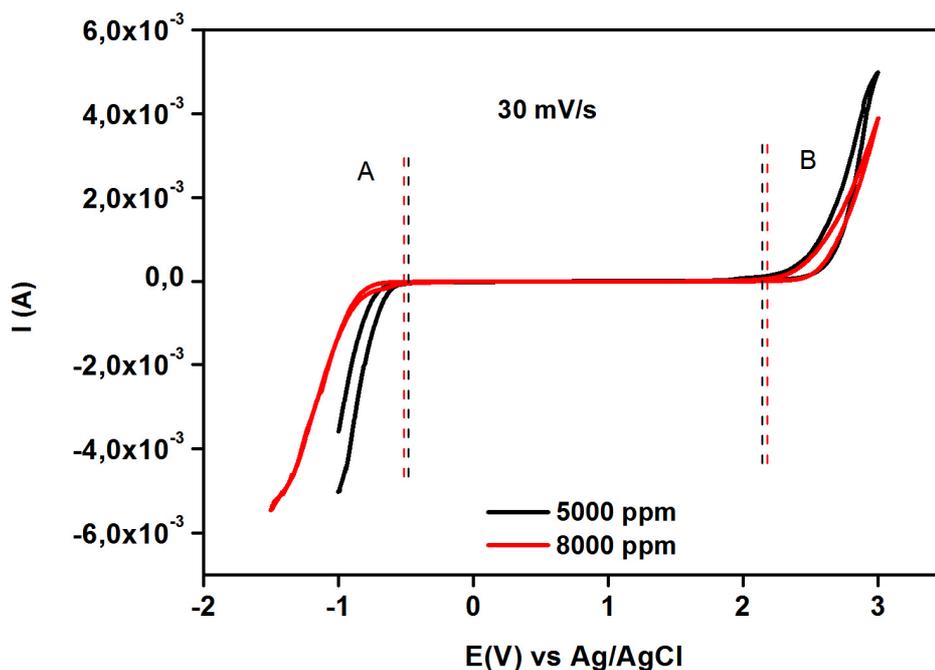
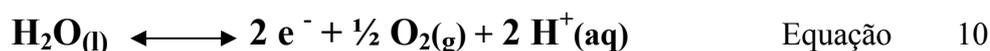


Figura 13-Voltamogramas cíclicos para os eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm em solução de H_2SO_4 0,5 M com velocidade de varredura de $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Também é possível verificar na Figura 13, que a partir das reações de oxidação e redução da água não há diferença significativa de potenciais entre os eletros DDB5000 ppm e DDB8000 ppm. Segundo (ALVES, 2014) a extensão da janela de potencial entre as reações de desprendimento de H_2 e O_2 , depende do estado hidrogenado ou oxigenado em que se encontra a superfície do eletrodo. Assim, reações redoxes podem ser usadas para caracterizar esse tipo de eletrodo.

A e B são as regiões onde ocorrem os processos de redução e oxidação da água respectivamente conforme as equações 09 e 10.



5.2.2 Reversibilidade dos Eletrodos DDB

Para avaliação das reversibilidades dos eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm, utilizou-se a técnica de VC. Preparou-se uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ como eletrólito suporte com diferentes velocidades de varredura nos intervalos de 5 a 100 mV/s .

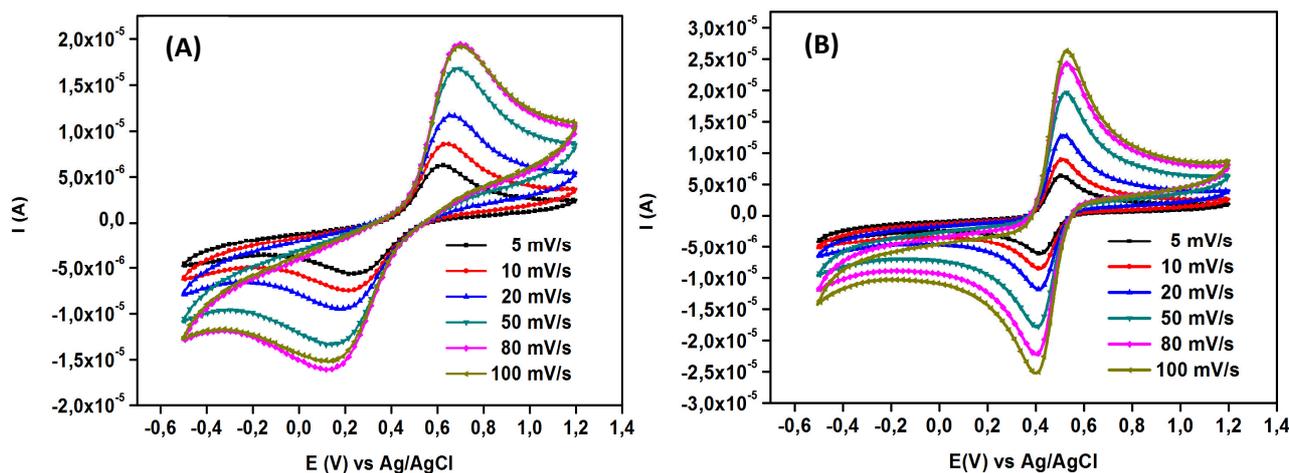


Figura 14- Voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos a) DDB5000 ppm e b) DDB8000 ppm com solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$.

A Figura 14 apresenta os voltamogramas cíclicos com características intrínsecas dos eletrodos. Os voltamogramas foram obtidos com aplicação de potencial no intervalo de $-0,5$ a $1,2 \text{ V}$ para ambos os eletrodos. Como esperado à medida que aumenta a velocidade de varredura, aumenta a intensidade de corrente. Notou-se também que a diferença no nível de dopagem proporcionou ao eletrodo diferença na sua eletroatividade, tal que o eletrodo mais dopado apresentou cinética mais rápida e um bom perfil voltamétrico a relacionar ao eletrodo menos dopado. Segundo (PLESKOV, 2002) eletrodos mais dopados tendem a apresentar comportamentos mais reversíveis que eletrodos menos dopados.

A área eletroquímica dos eletrodos em dopagens diferentes foi obtida a partir da intensidade máxima de picos de correntes nos voltamogramas (Figura 14) utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 06), a qual se encontrou uma área eletroativa de $1,2 \text{ cm}^2$ para o eletrodo DDB5000 ppm e $1,3 \text{ cm}^2$ para o eletrodo DDB8000 ppm. Enquanto que a área geométrica foi de $0,23 \text{ cm}^2$ e $0,25 \text{ cm}^2$ para os eletrodos em estudo.

A diferença entre a área eletroquímica e a área geométrica dos eletrodos é justificada pelas análises morfológicas obtidas por MEV. As imagens mostram grãos microcristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação

cristalográfica (111). Estas características favorecem a rugosidade dos filmes, o que resulta em uma área ativa maior a relacionar a área geométrica dos filmes.

O gráfico apresentado na Figura 15 mostra os valores de ΔE_p em função das velocidades de varredura (v) para os filmes DDB em solução $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$. As condições instrumentais foram as mesmas para os dois eletrodos. Observa-se na Figura 14 que ΔE_p aumenta linearmente com o aumento das velocidades de varredura. Observa-se também que para o eletrodo mais dopado, ΔE_p aproxima-se de $(60/n)$ por elétron transferido à medida que diminui a velocidade de varredura (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). Como consequência, esse eletrodo aproxima-se da reversibilidade (BRAGA et al., 2015). Para o eletrodo DDB5000 ppm, ΔE_p ultrapassa o valor de $(60/n)$ caracterizando uma resposta de comportamento irreversível. Essa característica torna-se mais evidente quando se plota em gráfico a corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura e se observa um comportamento não linear para o eletrodo DDB5000 ppm.

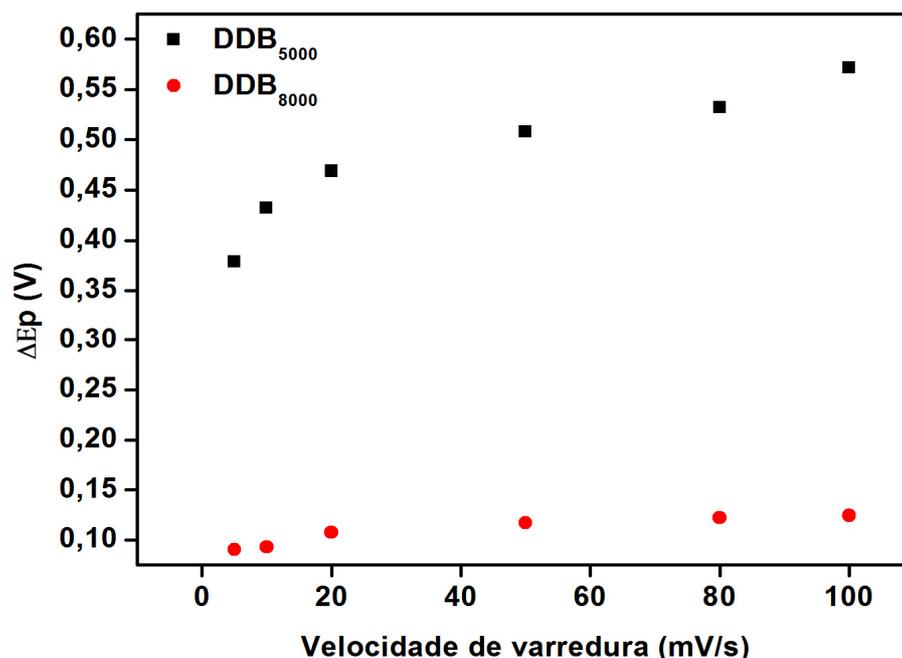


Figura 15- Relação entre ΔE_p e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução com $K_3[Fe(CN)_6]$ $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$.

Os valores de ΔE_p obtidos para o eletrodo DDB8000 ppm em estudo estão próximo ao valor relatado na literatura que deve ficar aproximadamente de 60 mV por elétron transferido, para caracterizar um comportamento reversível em um sistema eletroquímico.

Na Figura 16, está representada graficamente a corrente de pico anódica I_{pa} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para os eletrodos DDB5000 ppm e

eletrodo DDB8000 ppm. O sistema redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ para o eletrodo DDB8000 ppm apresentou uma relação de linearidade sobre o eletrodo DDB5000 ppm, traduzida pela relação $I_{pa} \times (v)^{1/2}$ com $r^2 = 0,997$ característica de um sistema reversível. Este fato sugere que há um processo de transferência de elétrons controlado por difusão de espécies eletroativas da solução para o eletrodo. Este resultado de linearidade confirma a relação $I_{pa} \times (v)^{1/2}$ independente da velocidade de varredura, sendo este um critério de reversibilidade para o sistema eletroquímico (BRAGA et al., 2015; WANG, 2006).

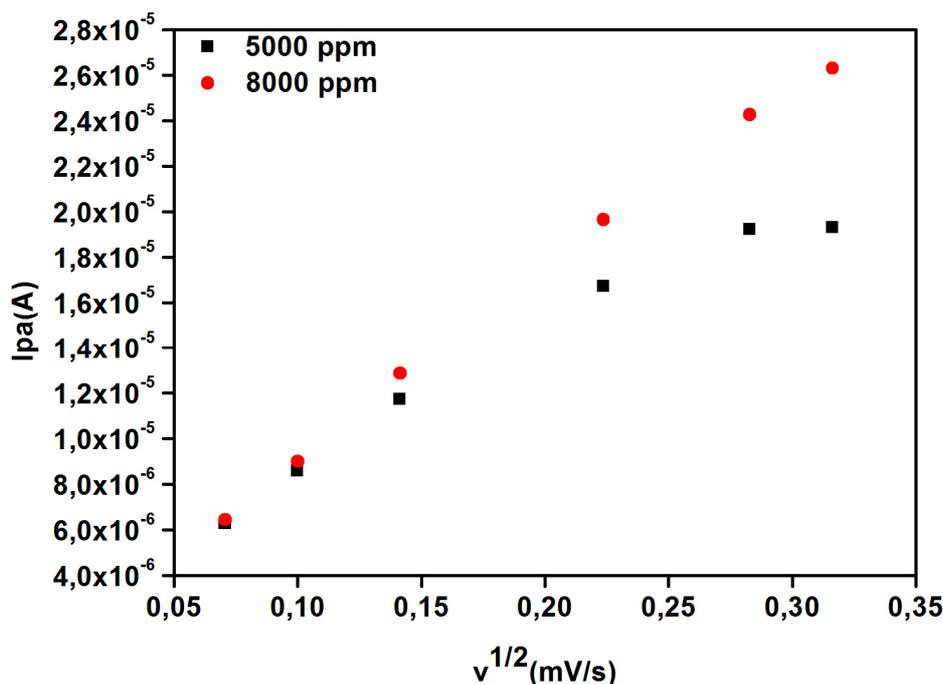


Figura 16- Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos DDB 5000 ppm e DDB8000 ppm em solução 1 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,5 \text{ M}$ de H_2SO_4 .

Observou-se também um comportamento não linear para o eletrodo DDB5000 ppm como mostra a Figura 16. Segundo (SALAZAR-BANDA et al., 2012) esse comportamento pode ser associado a estrutura cristalográfica, nível de dopagem e quantidade de carbono com ligações do tipos sp^2 e sp^3 para este eletrodo.

5.3 ESTUDOS DOS PARÂMETROS DE VRC/VOQ

A VRC/VOQ foi selecionada como método eletroanalítico simples e rápido na determinação de TMX em baixas concentrações e um curto período de tempo. Segundo (AMMAR et al, 2016) a corrente de pico obtida por VOQ é dependente de vários parâmetros instrumentais como o potencial de deposição (E_p), frequência (f), e amplitude (a). Estes parâmetros influenciam significativamente na resposta de pico em corrente. Assim, para

encontrar as melhores condições na determinação do inseticida, investigou-se a influência de cada parâmetro nos perfis voltamétricos das análises do TMX.

A Tabela 08 apresenta os parâmetros de VRC/VOQ e os valores selecionados para detecção de TMX em eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm.

Tabela 08-Parâmetros de VRC/VOQ estudados e valores selecionados para a detecção de TMX.

Parâmetros	Valores selecionados
Potencial de deposição E_p (V)	+1,25
Tempo de deposição T_d (s)	60
Frequência f (Hz)	50
Amplitude a (mV)	100

Todos os experimentos foram realizados em uma solução preparada com uma quantidade de massa de TMX padrão em um balão de 25 mL adicionando KCl 1M como eletrólito suporte de pH= 6.4 na célula eletroquímica.

5.4 ESTUDO VOLTAMÉTRICO VRA/VOQ-VRC/VOQ

A Figura 17 mostra os voltamogramas obtidos por VRA/VOQ e VRC/VOQ na detecção de TMX empregando-se o eletrodo DDB8000 ppm. O referido eletrodo foi empregado por apresentar maior concentração de boro. Os estudos dos voltamogramas mostraram a viabilidade de utilizar-se apenas a técnica VRC/VOQ por registrar maior intensidade de corrente e também o sinal eletroanalítico em aproximadamente -1,4 V. Observa-se na técnica VRA/VOQ, a corrente tende a zero à medida que a varredura prossegue para potenciais positivos, não sendo possível enxergar a ocorrência de corrente de pico anódica para esta técnica. O potencial obtido por meio da técnica VRC/VOQ é semelhante ao trabalho referenciado (PAPP et al., 2010) o qual utilizou o eletrodo de carbono vítreo na determinação de TMX.

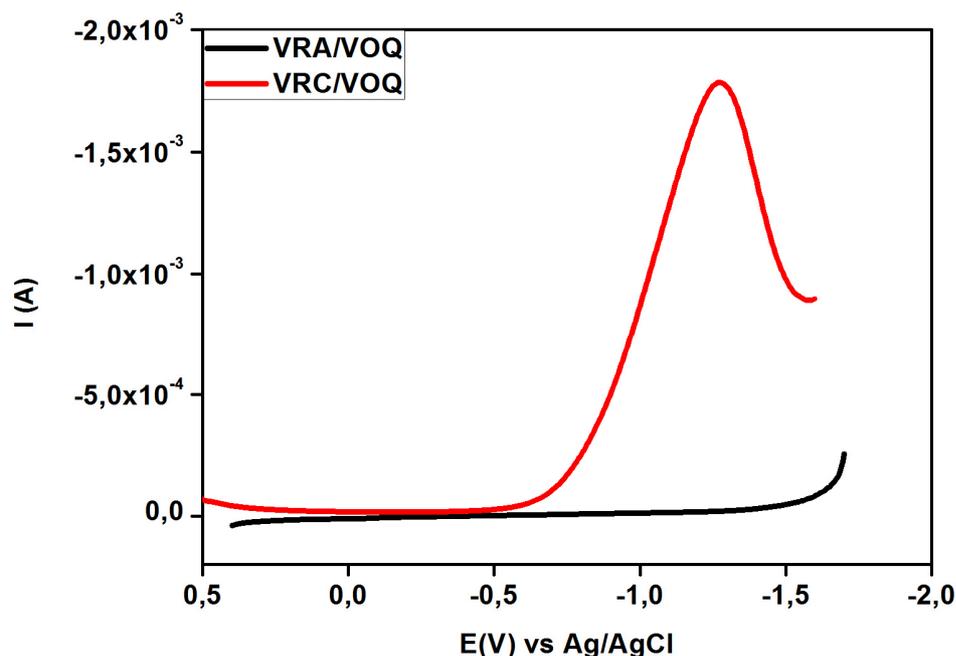


Figura 17- Voltamogramas obtidos por meio das técnicas VRA/VOQ e VRC/VOQ com eletrodo DDB 8000 ppm.

5.5 PRÉ-TRATAMENTOS ANÓDICO E CATÓDICO

As Figuras 18 (A e B) mostram o comportamento da corrente de pico após o pré-tratamento anódico (TA) e pré-tratamento catódico (TC) na detecção do inseticida TMX. Neste estudo, antes das realizações das análises voltamétricas com o analito, realizou-se um pré-tratamento anódico a partir de polarização anódica com potencial aplicado de +2 V. Com o objetivo de limpar a superfície dos eletrodos para os experimentos posteriores, os eletrodos foram lavados com água ultrapura e a uma nova solução de H_2SO_4 0,5 M realizou-se uma polarização catódica em potencial de -2 V para condicionamento da superfície preferencialmente em terminações de hidrogênio. As duas polarizações ocorreram por 360 s em solução de H_2SO_4 0,5 M, sem agitação da solução durante as polarizações.

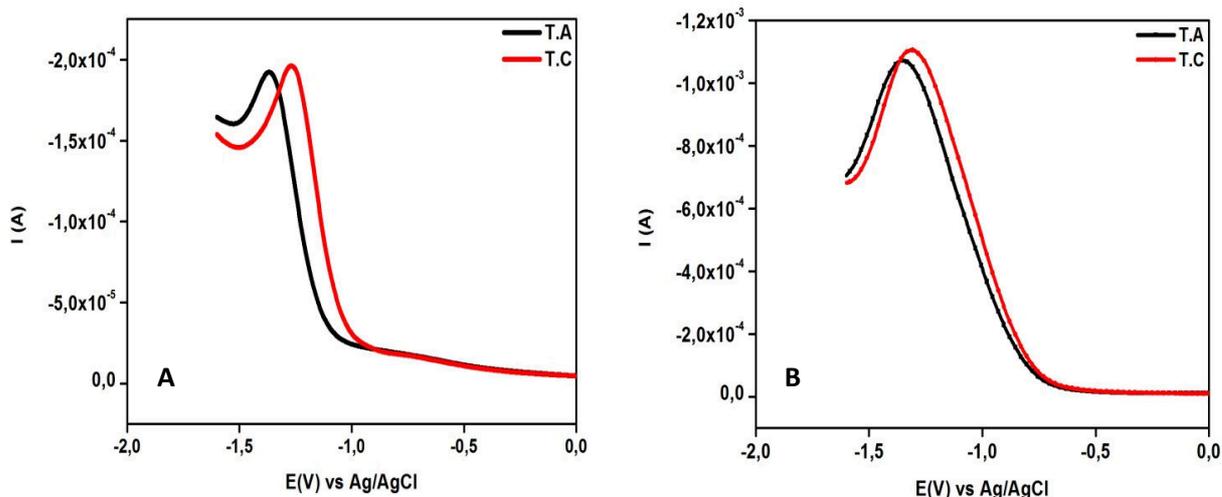


Figura 18-Voltamogramas de (VRC/VOQ): (A) DDB 5000 ppm (B) DDB 8000 ppm, em KCl 1M (pH=6,4) após tratamento anódico e o tratamento catódico. Parâmetros (VRC/VOQ), $T_d = 30s$, $E_d = +1V$, $f = 30 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$.

Para este experimento, a solução foi preparada na concentração $1,0 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$ com eletrólito suporte KCl 1M (pH = 6,4). Observa-se na Figura (A) eletrodo DDB5000 ppm uma corrente de pico em -1,3 V, enquanto que para o eletrodo DDB8000 ppm Figura (B) uma corrente de pico em -1,4 V. Uma diferença muito pequena no deslocamento para potenciais menos negativo ao T.A é registrada para os dois eletrodos. Dessa forma o T.A e T.C foram utilizados antes de cada experimento contendo o analito na solução no decorrer do trabalho.

5.6 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS

5.6.1 - Potencial de Deposição (E_d)

O desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica requer a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta do eletrodo. Portanto, foi realizado o estudo dos parâmetros da VRC/VOQ, como potencial de deposição (E_{dep}), frequência (f) e amplitude de pulso (a) para detecção do TMX.

O efeito do potencial de deposição foi estudado no intervalo de (+1,5 a -1,5 V) em solução de KCl 1M e pH=6,4 para os eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm. Conforme descrito no item 4.7 desta dissertação, os estudos voltamétricos tiveram como ponto de partida parâmetros inicialmente preestabelecido, deste modo, para o estudo do efeito do (E_d) utilizou-se tempo de deposição $T_d = 30 \text{ s}$, $f = 30 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$. Os resultados estão apresentados na Figura 19.

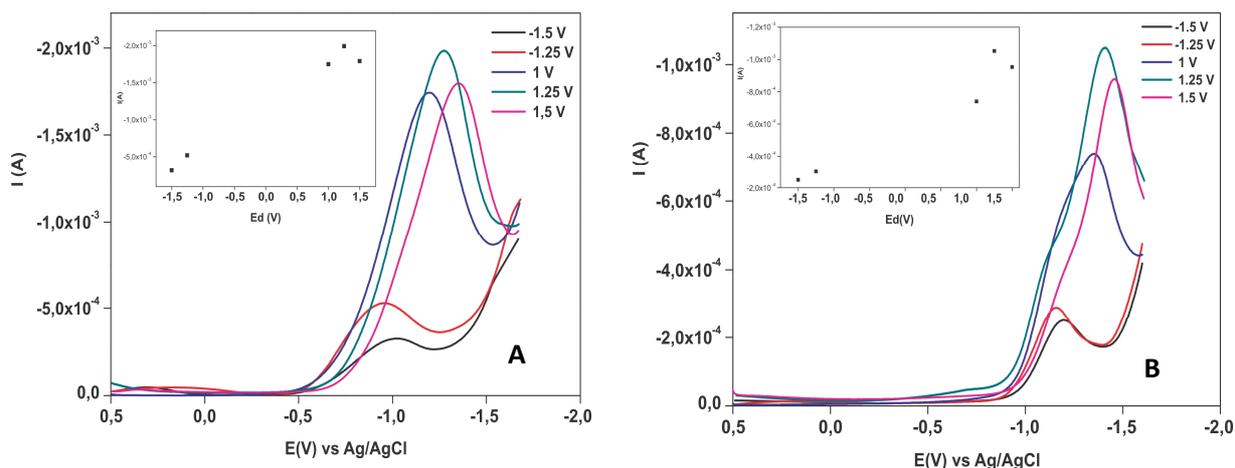


Figura 19- Estudo do potencial de deposição na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB 5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; Td = 30s; $f=30$ Hz ; $a=70$ mV.

Observa-se nos voltamogramas da Figura 19, o melhor perfil voltamétrico e sinal de corrente para o inseticida TMX foi obtido com $E_d = +1,25$ V tanto para o eletrodo DDB5000 quanto para o DDB8000, o que demonstra que o analito oxida neste potencial. Até o presente momento, não há na literatura trabalhos para detecção de TMX por VRC/VOQ utilizando DDB com as mesmas condições utilizadas nesta dissertação. Porém, (PUTEK et al., 2012) obtiveram resposta de $E_d = 0,005$ V para detecção de TMX por VOQ em água do rio e mel utilizando eletrodo sólido de filme de almágama de prata.

5.6.2 Tempo de Deposição (Td)

Também se realizou estudo do tempo de deposição do TMX sobre a superfície dos eletrodos. O tempo de deposição também é um fator relevante a ser considerado nos parâmetros voltamétricos. Uma vez que está relacionado com o período de tempo que o analito terá para oxidar na superfície do eletrodo (FERREIRA, 2013)

Este estudo foi feito a uma concentração do TMX $1,0 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$. O perfil voltamétrico caracterizou-se por um pico de redução com o tempo de deposição no intervalo de 10 s a 60 s, utilizando o $E_d = +1,25$ V.

Com relação ao tempo de deposição, o tempo de 60 s foi selecionado para este trabalho por apresentar boa definição do pico de redução por VRC/VOQ nos estudos dos eletrodos como mostra a Figura 20 (A e B). (PUTEK et al., 2012) desenvolveram novo método eletroanalítico para detecção de TMX por VOQ em água do rio e mel utilizando eletrodo sólido de filme de almágama de prata e escolheu o tempo de deposição de 20s para realização de seu trabalho.

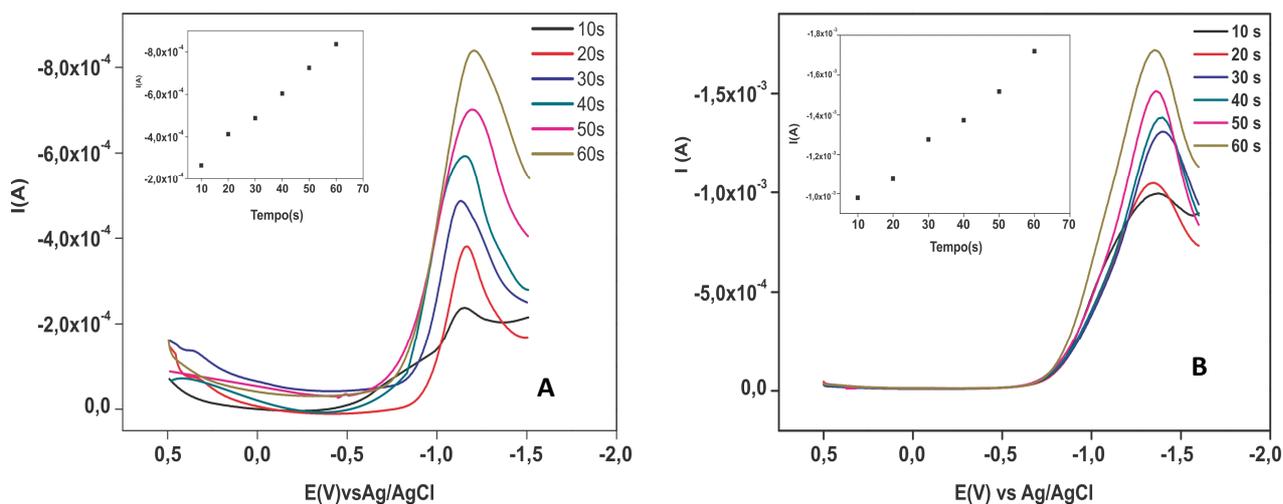


Figura 20- Estudo do tempo de deposição na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB 5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; $E_d = +1,25$ V ; $a = 70$ mV.

Para os diferentes tempos analisados, o potencial de redução de TMX utilizando o eletrodo DDB com menor dopagem aproximou-se de -1,3 V, enquanto que, para o eletrodo de maior dopagem foi de -1,4 V, sendo que o eletrodo DDB8000 apresentou maior intensidade de corrente de pico.

5.6.3 Frequência (f)

A frequência (f) é um dos parâmetros mais importantes na VOQ, pois determina intensidade dos sinais analíticos e conseqüentemente na sensibilidade do método (ALMEIDA, 2013). O estudo da variação de frequência foi feito entre 10 e 90 Hz, usando uma concentração de $1,0 \times 10^3$ $\mu\text{mol/L}$ de TMX na célula eletroquímica num intervalo de potencial entre 0,5 V a -1.7 V (mesmas condições aplicadas para os eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm).

Na Figura 21 (A) e (B) os voltamogramas mostram que existe um aumento gradual da intensidade de corrente de pico com a frequência. Outra característica foi o deslocamento dos picos para potenciais menos negativo quando houve o aumento da frequência e os voltamogramas mostram também que, a partir de 90 Hz não houve resultado significativo para tais medidas. Entretanto, o perfil voltamétrico para o eletrodo DDB8000 ppm apresentou menor largura do pico. Dessa forma a frequência 50 Hz passou a ser utilizada para os estudos posteriores por apresentar melhor perfil voltamétrico no que diz respeito à intensidade de corrente de pico e diminuição sinal/ruído na redução do TMX utilizando os eletrodos em estudo.

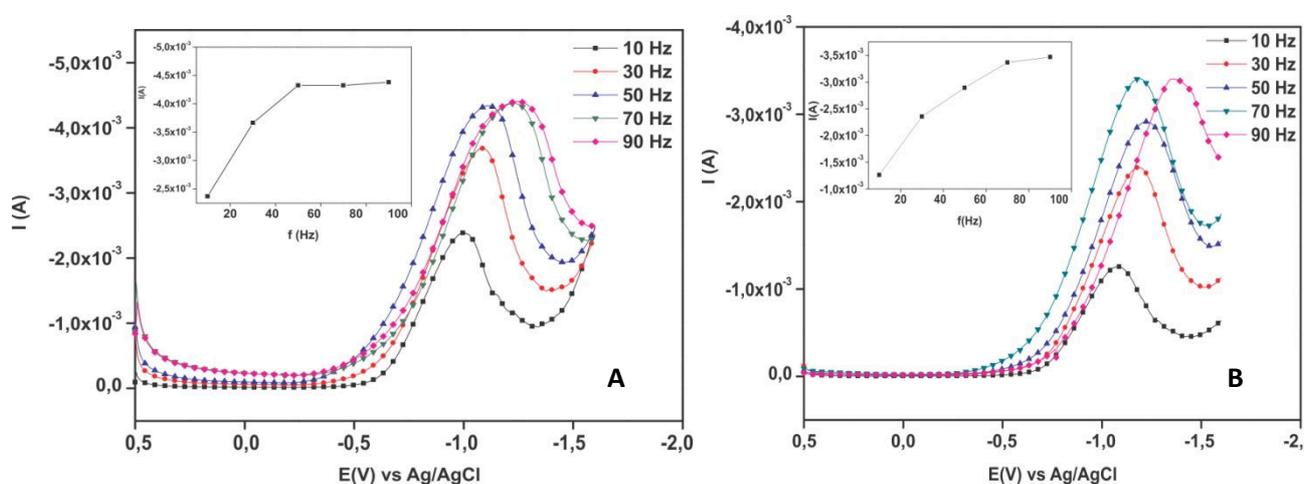


Figura 21- Estudo da Frequência na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; Td = 60s, Ed = +1,25 V; a = 70 mV.

Nessa frequência selecionada, o potencial (E_p) é aproximado em torno de -1,3 V para os dois eletrodos. O resultado obtido é semelhante aquele obtido por (PAPP *et. al*, 2010) que determinou o TMX por VPD no eletrodo de pasta de carbono a base de tricresil fosfato. (PUTEK, et al.,2012) obtiveram resposta de $f = 180$ Hz por VOQ usando um eletrodo de filme sólido de amálgama de prata.

5.6.4 Amplitude (a)

A Figura 22 (A) e (B) apresenta voltamogramas de VRC/VOQ na análise com a solução $1,0 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$ de TMX em diferentes valores da amplitude. Neste estudo, foi feita a variação da amplitude de pulso sobre a intensidade de corrente nos intervalos de 60 mV a 100 mV para os dois eletrodos. A Figura supracitada mostra um aumento proporcional da

corrente de pico com o aumento significativo da amplitude. A variação da amplitude para o eletrodo DDB5000 ppm e DDB8000 ppm apresentaram influência significativa na seletividade do pico de redução, que tende a se deslocar para valores menos negativo com altos valores de amplitude. Com isso, optou-se por trabalhar com uma amplitude de 100 mV nos experimentos posteriores para os dois eletrodos.

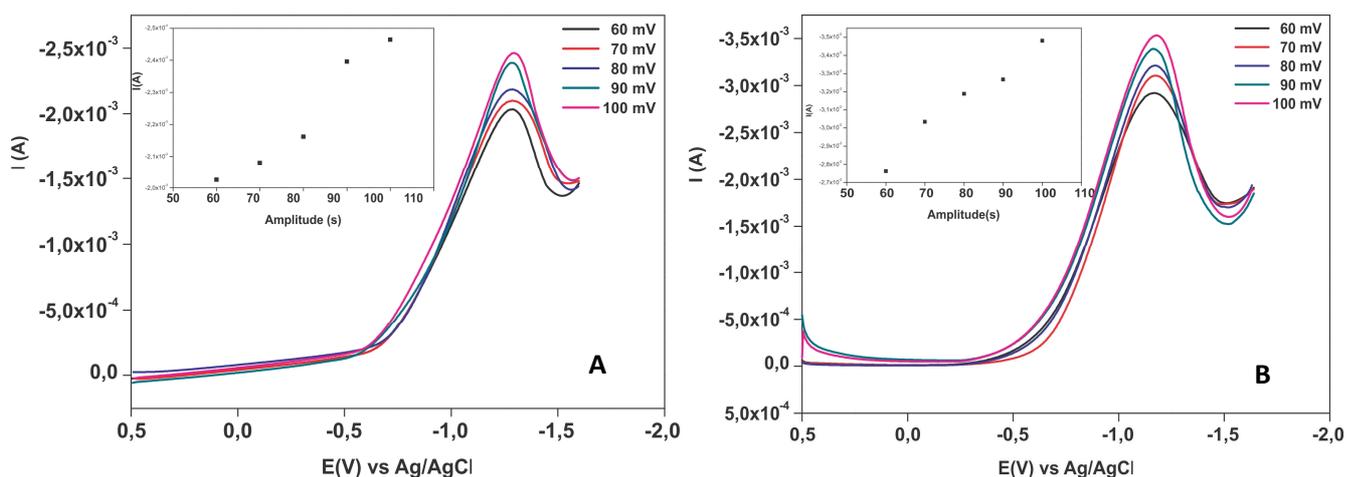


Figura 22-Estudo da amplitude na determinação de TMX utilizando VRC/VOQ. (A) DDB 5000 ppm, (B) DDB8000 ppm. Condições experimentais: Eletrólito suporte = 25 mL de KCl 1 M; pH= 6,4; Td = 60s, Ed = +1,25 V ; a =100 mV.

(PUTEK et al., 2012) desenvolveram novo método eletroanalítico para detecção de TMX por VOQ em água do rio e mel utilizando eletrodo sólido de filme de amalgama de prata. PUTEK e seus colaboradores utilizaram $a = 50$ mV para detecção de TMX.

6 - FIGURAS DE MÉRITO

6.1 Curva analítica

Após ter sido feita a otimização das melhores condições experimentais por meio dos parâmetros da técnica VRC/VOQ, estudou-se a relação da corrente de pico em função da concentração de TMX, de forma a averiguar a linearidade na redução de TMX, utilizando os eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm.

A construção da Curva analítica foi obtida através do método descrito ((SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). Inicialmente preparou-se uma solução estoque por diluição de uma quantidade de TMX em eletrólito suporte o KCl 1M (pH=6,4) de concentração $1,0 \times 10^4$ $\mu\text{mol/L}$. A partir da solução estoque, foram transferidas alíquotas necessárias à

preparação de seis soluções diferentes no intervalo de concentração entre 12,8 $\mu\text{mol/L}$ (3,72 $\mu\text{g/mL}$) e 108 $\mu\text{mol/L}$ (31,6 $\mu\text{g/mL}$) respectivamente.

Na Figura 23 são mostrados os voltamogramas de VRC/VOQ registrados neste intervalo de concentração citado anteriormente com o uso do eletrodo DDB5000 ppm.

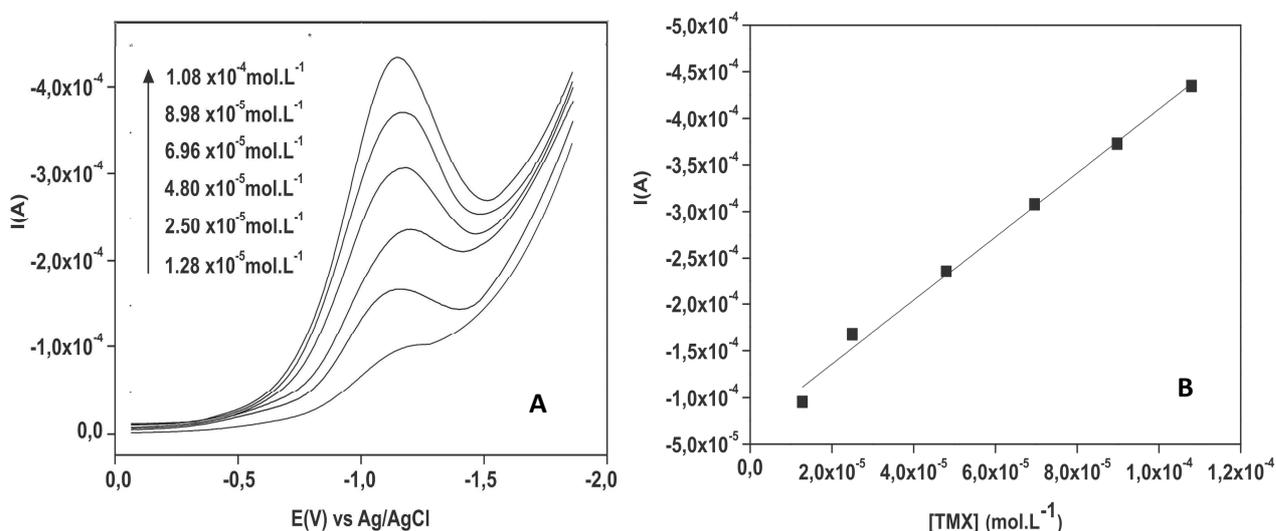


Figura 23-(A) Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de TMX, em condições otimizadas (Tabela 02). Outras condições: KCl 1M, pH = 6,4; [TMX] $1,28 \times 10^{-5}$ a $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. (B) Curva analítica para a solução padrão de TMX no uso do eletrodo DDB5000 ppm.

Pode-se observar que a corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento de concentração de TMX. De modo, que há uma dependência da corrente de pico com relação à concentração do inseticida. A curva analítica da Figura 23 mostrou uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do analito, confirmado pelo coeficiente de correlação linear de $r^2 = 0,992$, que comprova a boa resposta eletroanalítica do método.

De acordo com os estudos acima mencionados, os parâmetros otimizados também foram aplicados para estabelecer a curva de calibração para o eletrodo DDB8000 ppm.

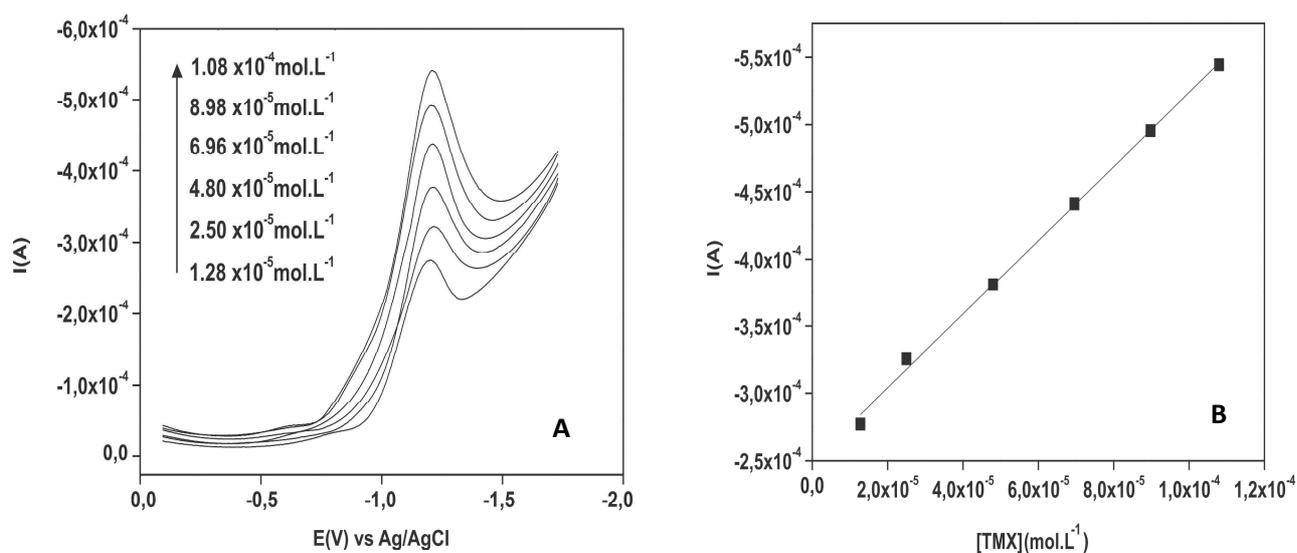


Figura 24 - (A) Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de TMX, em condições otimizadas (Tabela 08). Outras condições: KCl 1M, pH = 6,4; [TMX] $1,28 \times 10^{-5}$ a $1,08 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹. (B) Curva analítica para a solução padrão de TMX no uso eletrodo DDB8000 ppm

Os voltamogramas de VRC/VOQ também mostraram linearidade para o eletrodo DDB8000 confirmado pelo coeficiente de correlação linear de $r^2 = 0,998$. Observa-se na Figura 24 (B) que largura do pico é menor e mais definida com o emprego do eletrodo DDB8000 ppm. Quanto aos potenciais de redução de TMX obtidos nesta dissertação, estão semelhantes aos valores da literatura, sendo utilizados com outros materiais eletródicos (PAPP, 2010; PUTEK, 2012; CHORTI, 2014).

6.2 Limites de Detecção e Quantificação (LD e LQ)

O valor calculado para o LD é considerado como 3 vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco dividido pelo coeficiente da curva analítica, obtendo o valor de 10 $\mu\text{mol/L}$ para o eletrodo DDB5000 ppm e 1,5 $\mu\text{mol/L}$ para o eletrodo DDB8000 ppm. Sendo que os limites de quantificação foram determinados empregando a mesma metodologia, porém foi considerada uma relação sinal/ruído de dez vezes o desvio padrão da resposta do branco. Os resultados do LQ foram de 30 $\mu\text{mol/L}$ para o eletrodo DDB5000 ppm e 4,5 $\mu\text{mol/L}$ para o eletrodo DDB8000 ppm, os quais são semelhantes aos valores obtidos em outros trabalhos da literatura, usando outros materiais eletródicos para detecção de TMX (SABINO, 2010; PUTEK, 2012; CHORI, 2014, RAHMAN, 2015).

Portanto, baseado nestes valores de LD e LQ obtidos neste trabalho foi possível constatar que a metodologia proposta de VRC/VOQ com o eletrodo de DDB está apta a ser empregada em análises de rotina.

7 - ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE ÁGUA CONTAMINADA

Para determinar o inseticida TMX, uma alíquota de 5 mL de cada amostra de água contaminada foi transferida para a célula eletroquímica contendo 20 mL de KCl 1M (pH = 6,4). A amostra foi desaerada por borbulhamento de gás nitrogênio por 5 minutos. Em seguida, as amostras foram lidas e os voltamogramas registrados (Figura 25) com as melhores condições selecionadas por meio dos parâmetros voltamétricos otimizados.

O método proposto foi aplicado para determinação de TMX em cinco (5) amostras de água, as quais foram numeradas de acordo com a coleta em cinco pontos diferentes do igarapé do rio Moraes.

No voltamograma da (Figura 25 A) não foi encontrado concentração de TMX. Pois o LD obtido ao eletrodo DDB 5000 ppm, não foi satisfatório para quantificação de TMX nas amostras de água contaminadas.

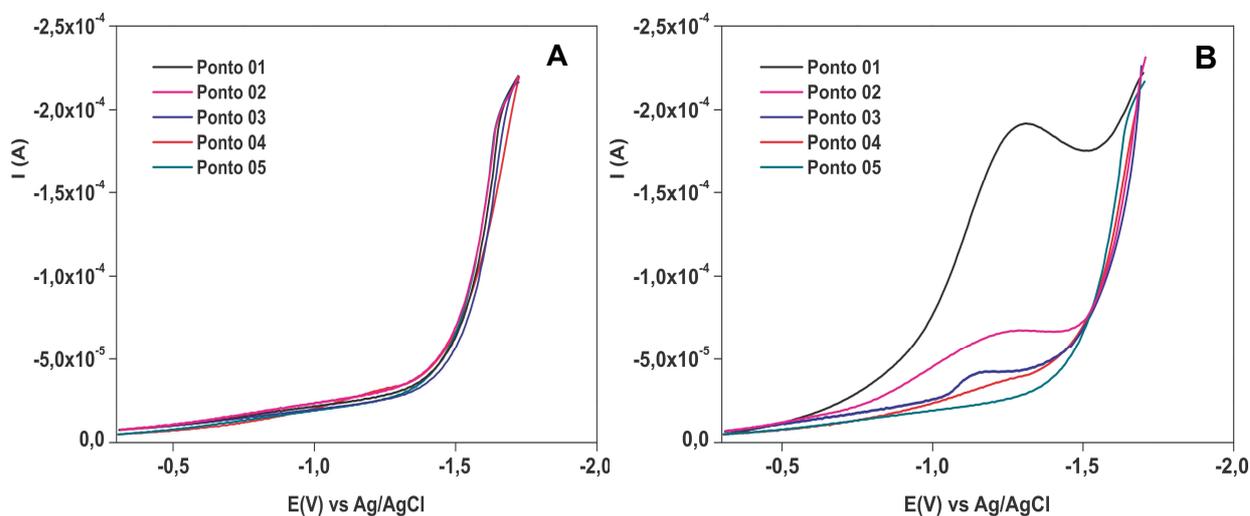


Figura 25- Sinal em corrente para determinação de TMX, coletado em cinco pontos diferentes do água no igarapé do rio Moraes Maués – AM. Solução contendo 5 mL da amostra e 20 mL de eletrólito suporte KCL 1M e pH = 6,4. (A) DDB 5000 ppm e (B) 8000 ppm.

Dos cinco pontos coletados, foi detectado TMX em três das amostras coletadas (01, 02 e 03) utilizando o eletrodo DDB8000 ppm (Figura 25 B). Na coleta de ponto 01, como

pode ser verificado na (Figura 25 B) o sinal em corrente de pico foi de aproximadamente $2,03 \times 10^{-4}$, para a coleta de ponto 02 o valor de corrente foi $5,03 \times 10^{-5}$ e para a coleta de ponto 03 o valor em corrente foi de $6,89 \times 10^{-5}$. Ao aplicar tais valores de correntes de pico na equação da reta, verificaram-se valores correspondentes a $9,6 \mu\text{mol/L}$ para o ponto 01, para o ponto 02 foi de $5,0 \mu\text{mol/L}$ e para o ponto 03 a concentração foi de $2,5 \mu\text{mol/L}$.

Para os pontos 04 e 05 não há indícios de detecção, o que pode estar associado a vários fatores como: meia vida em água, pontos distantes do plantio dos guaranazais, período de aplicações e fenômeno naturais (correnteza da água do igarapé).

Salientamos a dificuldade em detectar amostras ambientais devido às variações que ocorrem nas coletas como um todo e a diversidade de fatores ambientais.

8- CONCLUSÃO

Neste estudo caracterizou-se os eletrodos DDB5000 ppm e DDB8000 ppm por técnicas morfológicas, estruturais e eletroquímicas. As imagens obtidas por MEV mostraram que os filmes cresceram sobre o substrato de Silício de maneira regular em toda a sua superfície sem a presença de fissuras ou delaminações. Os espectros Raman mostraram que os dois eletrodos apresentaram uma linha característica do diamante em 1.332 cm^{-1} , bandas grafíticas em aproximadamente 1.500 cm^{-1} e banda característica da dopagem dos filmes em torno de 500 cm^{-1} . A caracterização eletroquímica mostrou que os eletrodos DDB apresentaram ampla faixa de potencial ($\sim 2,5\text{ V}$) e utilizando o sistema $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foi observada uma melhor cinética de reversibilidade para o eletrodo de maior dopagem.

O método eletroanalítico desenvolvido baseou-se em técnicas voltamétricas como a voltametria cíclica e voltametria de redissolução catódica acoplada à voltametria de onda quadrada utilizando como eletrodo de trabalho o DDB em dopagens 5000 ppm e 8000 ppm. O estudo dos parâmetros da técnica VRC/VOQ foram realizados a partir da otimização dos parâmetros: T_d , E_d , f e a , os quais foram eficazes na detecção de TMX.

A otimização dos parâmetros eletroanalíticos geraram LD e LQ compatíveis com os encontrados para eletrodos carbonosos. A detecção em amostra real e os resultados demonstraram que é possível através da metodologia proposta utilizar o eletrodo DDB para este fim. Deste modo, conclui-se que o método proposto utilizando os eletrodos DDB é adequado na detecção de inseticida neonicotinóide TMX.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. J. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ avaliados para as reações de reforma do metano.** 2012. 151f. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Química de São Paulo- Universidade de São Paulo.

ADE, N.; T. L. NAM. **An evaluation of a novel synthetic diamond probe for dosimetric applications.** Radiation Physics and Chemistry, V.115, p. 97–106, 2015.

AGROPAGES, 2013. Available from: <http://agropages.com/buyersguide/category/neonicotinoid-insecticide-insight.html>.

AHMAD H. A. **Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis -** Arabian Journal of Chemistry, v.3, p.1–7, 2010.

ALMEIDA, J. M. S. **Procedimento Eletroanalítico para Determinação de Cálcio em Biodiesel.** 2013. 83f. Dissertação (Mestrado-Química)- Universidade Federal do Maranhão- São Luiz.

ALRAHMAN, A. S. H. **Residue and dissipation kinetics of thiamethoxam in a vegetable - field ecosystem using QuEChERS methodology combined with HPLC-DAD.** Food Chemistry 159, p. 1-4, 2014.

AMARAL, R.L. B. **Investigação do Comportamento Eletroquímico do Inseticida Fipronil e Desenvolvimento de Metodologia Eletroanalítica.** 2012. 123 p. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Química de São Carlos- Universidade de São Paulo.

AMMAR, H. B.; MABROUK B. B; RIDHA A.; YOUSSEF S. **Boron doped diamond sensor for sensitive determination of metronidazole: Mechanistic and analytical study by cyclic voltammetry and square wave voltammetry.** Materials Science and Engineering C 59, p.604–610, 2016.

ANVISA <http://www.portal-anvisa.gov.br/wps/portal/Anvisa/home/agrotoxicologia>. Acesso em 31 de outubro 2015.

ALI, F. A. G. **Electrochemical of Cd²⁺ in some Al-Madinah water samples and human plasma by cathodic stripping voltammetry in the presence of oxine as chelating agente.** Journal of Taibah University for Science v.8, p.19-25, 2014.

ALVES, S. A. **Remoção eletroquímica dos inseticidas organofosforados metil paration e clorpirifós utilizando eletrodos de diamante dopado com boro.** Instituto de Química de São Paulo IQSC-USP, 2014.

ASTM. **Standard practice for conducting tests with fishes and bivalve molluscs.** ASTM Committee E- 47.01- p. 652, 1992.

AZADFAR, P.; M. GHORANNEVISS; S. M. ELAHI; N. FARHADYAR; A. S. ELAHI. **Growth of boron-doped diamond nanoclusters using the HFCVD technique.** Journal of Crystal Growth vol. 415 p.166–169, 2015.

BANDŽUCHOVÁ, L. J.; RENÁTA, Š.; KAROLINA, S. P.; JAROMÍRA, C. **Sensitive voltammetric method for rapid determination of pyridine herbicide triclopyr on bare boron-doped diamond electrode.** Electrochimica Acta v. 154, p. 421–429, 2015.

BASS, C.; IAN D.; MARTIN S.; WILLIAMSON; RALF N. **The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides.** Pesticide Biochemistry and Physiology v.121 p. 78–87, 2015.

BERGSTROM, L.; BORJESSOM, E.; STENSTROM, J.; **Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and clay soil.** Journal Environmental Quality. v. 40, p. 98-108, 2011.

BOZOGLU, F. **Impact of pesticides as organic micro-pollutants on the environment and risks for mankind.** In: Alpas, H.; Berkowicz, S.M.M.; Ermakova, I. da (Ed.). **Environmental Security and Ecoterrorism.** NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, p. 73-82, 2011.

BRAGA, N. A.; FERREIRA L. M. M.; BALDAN M. R.; FERREIRA, N. G. **Diamante dopado com boro obtido pela técnica HFCVD para detecção eletroanalítica de metais.** Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 34 (3): p. 98-108, 2015.

BRYCHT, M.; PAWEL, L.; JIRI B., SLAWOMIRA S. K. K.; KAROLINA S.P.; **Electrochemical study of 4-chloro-3-methylphenol on anodically pretreated boron-doped diamond electrode in the absence and presence of a cationic surfactant.** Journal of Electroanalytical Chemistry v.771, p.1– 9, 2016.

CANARIN, RICARDO GRABIELA. **Indicadores de Contaminação Ambiental por Agrotóxicos:** Instrumentos de Avaliação Pericial. 2011. 57f. Curso de Pós-Graduação Especialização em Auditoria e Perícia Ambiental. Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC- CRICIÚMA.

CHANG, S. S.; LU, T. H.; EDDLESTON, M.; KONRADSEN, F.; STERNE, J.A. C.; LIN, J. J; GUNNELL, D. **Factors associated with the decline in suicide by pesticide poisoning in Taiwan: A time trend analysis, 1987 – 2010.** *Clinical Toxicology*, v. 50, p. 471–480, 2012.

CHORTI, P.; JAN F.; VLASTIMIL V.L.; ANASTASIOS E.; JIRI B. **Voltammetric Determination of Insecticide Thiamethoxam on Silver Solid Amalgam Electrode.** Electrochimica Acta v. p. 140 5-10, 2014.

COMPTON, R. G.; EDUARDO L.; KRISTOPHER, R.W. In: **Understanding voltammetry: simulation of electrode processes**. Singapore, v. 64. p. 19-22. 2013.

COSTA, D. J. **Metomil: investigação eletroquímica e desenvolvimento de metodologias voltamétricas usando eletrodo de diamante dopado com boro**. 2013. 76f. Dissertação (Mestrado-Química) Universidade Federal da Paraíba – UFPB- João Pessoa.

COSTA, D. J. E. ; JANETE, C. S. S.; FATIMA, A.C. S. B.; WILLIAME F. R.; GIANCARLO R. S. B.; MARIO C.U. A. **Boron-doped diamond electrode acting as a voltammetric sensor for the detection of methomyl pesticide**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 789, p. 100–107, 2017.

CUI, Y. X.; WEI, S. W.; BIN. S.; FANG, H. S. **A study of CVD diamond deposition on cemented carbide ball-endmilling tools with high cobalt content using amorphous ceramic interlayers**. Diamond & Related Materials vol. 59 p. 21–29, 2015.

ELBERT, A.; ERDELEN, C.; KUHNHOLD, J.; NAUEN, R.; SCHMIDT, H.; HATTORI, Y.; **Thiacloprid, a novel neonicotinoid insecticide for foliar application**; British Crop Protection Council Conference, Pests & Diseases; v. p. 1-21, 2008.

ENGENHORST, M.; JONAS F.; CHRISTIAN N.; GABI S.; ROLAND S.; STEFAN M. R. **Thermoelectric transport properties of boron-doped nanocrystalline diamond foils**. CARBON 81 p. 650 – 662, 2015.

EPA - **Agência Proteção Ambiental dos Estados Unidos América**, 2013. http://www.epa.gov/opp_00001/whatis.htm. acessado em 18/12/2013.

FERREIRA, L. M. M. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). 2013. 100 f. Instituto de Ciências Exatas- Universidade Federal do Amazonas.

FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. **A VOLTAMETRIA CÍCLICA E DE VARRIMENTO LINEAR UNIDIRECIONAL: SUAS POTENCIALIDADES NA CARATERIZAÇÃO DE PROCESSOS DE CORROSÃO**. Corros. Prot. Mater., Vol. 34, Nº 1 p. 12-21, 2015.

FRIEDRICH, K. **Efeito sobre a saúde do uso de agrotóxicos**. PhD (Toxicologia e saúde pública) INCQS-FIOCRUZ, 2013.

GHAMDI, A. A. F. **Electrochemical determination of Cd²⁺ in some Al-Madinah water samples and human plasma by cathodic stripping voltammetry in the presence of oxine as a chelating agent**. Journal of Taibah University for Science 8, 19–25, 2014.

GOODALL, R.; MORTENSEN, A. **Porous Metals**. *Physical Metallurgy*. 5 ed., 2399-2595, 2014.

GOULSON, D. **Review: an overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides.** J. Appl. Ecol. 50, 977–987, 2013.

GUZSVANY, V.; MIHÁLY K.; FERENC G.; LUKA B.; KLÁRA T. **Bismuth Film Electrode for the Cathodic Electrochemical Determination of Thiamethoxam.** Electroanalysis 18, No. 13-14, p.1363 – 1371, 2006.

HOLLER, F. J.; DOUGLAS, A. S.; STANLEY R. C. Tradução Célio Pasquini [coordenação]; Jarbas José Rodrigues Rohwedder. et al.- 6 ed.-Porto Alegre: Bookmam, p.1056, 2009.

HUTH, C. R. S.; CANTONE, W.; GUEDES, J.V.C. Systemic effect of insecticide (thiamethoxam + lambda-cyhalothrin). In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 2012, Cuiabá- MT.

INJANG, U.; NOYROD, P.; SINGPROH, W.; DUNGCHAI, W.; MOTOMIZU, S., & CHAILAPAKUL, O. **Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes.** *Analytica chimica acta*, 668(1), p. 54–60, 2010.

INMETRO. (2011). **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** *Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008.*

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

KUMARAVEL, A.; M. CHANDRASEKARAN. **Nanosilver/surfactant modified glassy carbon electrode for the sensing of Thiamethoxam.** Sensors and Actuators B174 380–388, 2012.

LARANJEIRA, M., T. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de benzofenona-3 com eletrodo de diamante dopado com boro em amostras de filtros solares.** 2008, 76f. Dissertação (Mestrado-Físico-Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

LONDRES, F.; MONTEIRO, D. **Agrotóxicos no Brasil – um guia para ação em defesa da vida.** ANA (Articulação Nacional de Agroecologia) e RBJA (Rede Brasileira de Justiça Ambiental). Rio de Janeiro. 2011. 188 p. Disponível em: <http://aspta.org.br/wp-content/uploads/2011/09/Agrotoxicos- no-Brasil-mobile>.

LONG, H.; HAO L.; JIAQI L.; YOUNENG X.; ZEJUN D.; XIONGWEI, Z., YIJIA W.; WEI, Q.P; Z.M.YU. **The concentration gradient of boron along the growth direction in boron doped chemical vapor deposited diamond.** Materials Letters 157, 34–37, 2015.

LOURENÇÃO, B. C. **Determinação voltamétrica simultânea de paracetamol e cafeína e de ácido ascórbico e cafeína em formulações farmacêuticas empregando um eletrodo de**

diamante dopado com boro. Dissertação (mestrado-Química Analítica)-Instituto de Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2009.

MAIN, A. R.; NICOLE, L.; MICHEL; MICHAEL C. C.; JOHN V. H.; KERRY M. P.; CHRISTY A. M. **Snowmelt transport of neonicotinoid insecticides to Canadian Prairie wetlands.** Agriculture, Ecosystems and Environment v. 215 p.76 - 84, 2016.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.

MATSUSHIMA J. T *et al.*, **Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro.** Química Nova, v. 35 (1), 11, 2012.

MEDEIROS R. A. et al., **Voltametric determination of sodium cyclamate in dietary products using a boron-doped Diamond electrode.** Química Nova, 31 (6), 1405, 2008.

MEW, E. J.; PRIANKA, P.; FLEMMING, K.; MICHAEL, E.; SHU, S. C.; MICHAEL R. P.; DAVID, G. **The global burden of fatal self-poisoning with pesticides 2006-15: Systematic review.** Journal of Affective Disorders v.219, p.93–104, 2017.

MIGLIORINI, F. L.; J. R. S.; R. S. R.; M. R. V. L.; M. R. B.; N. G. F. **Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes.** Diamond & Related Materials vol. 65 p.5–12. 2016.

MORAIS, E. H. C.; ALESSANDRA A. Z. R; MARIA E. L.R. Q.; ANTÔNIO A. N.; PAULO H. D. M. **Determination of thiamethoxam, triadimenol and deltamethrin in pineapple using SLE-LTP extraction and gas chromatography.** Food Control v. 42, p. 9-17, 2014.

NOGUEIRA, D. P. **Desenvolvimento de Métodos Eletroquímicos para Quantificação de Pesticidas Neonicotinóides em Amostras de Água Contaminadas.** 2013, 82f. Dissertação (Mestrado em Análise Química Ambiental). Departamento de Química, Universidade de Évora.

OLIVEIRA, J. R. **Estudo das propriedades elétricas dos filmes de diamantes dopados com boro.** 2012, 93f. Dissertação (Mestrado em ETE / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- INPE, São José dos Campos.

OLIVEIRA, PEDRO, JOO. Aula-6 Voltametria. Disponível em: < <https://pt.slideshare.net/JooPedroOliveira3/aula-6voltametria/>> Acesso em: 20/12/2016.

OLIVEIRA, S. B.; OLIVEIRA, B.A, M. **Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodicpre- tread boron doped Diamond electrode.** Electrochimica Acta, 55, 4599, 2010.

OLIVEIRA, V. S.; JOSÉ, M. L.; RENATO, F. C. **SORÇÃO DO INSETICIDA TIAMETOXAM EM LATOSSOLOS SOB EFEITO DE FOSFATO E VINHAÇA.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, p. 1432-1435, 2009.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos - Revista Virtual de Química.**, 5 (4): 516-537, 2013. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013 – disponível em <http://www.uff.br/rvq>.

PANIC, S.; DUŠAN R.; VALÉRIA, G.; ERNE K.; GORAN B.; ZOLTÁN K.; ÁKOS K. **Optimization of thiamethoxam adsorption parameters using multi-walled carbon nanotubes by means of fractional factorial design.** *Chemosphere* v. 141. p, 87-93, 2015

PAPP, Z. J. V. J.; GUZSVÁNY, S.; KUBIAK, A.; BOBROWSKI, L. J.; BJELICA. **Voltammetric determination of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam using a tricresylphosphate-based carbon paste electrode.** *J. Serb. Chem. Soc.* 75 p.681, 2010.

PLESKOV, Y. **Electrochemistry of diamond:** A review *Russian Journal of electrochemistry*, v.38, p. 1275-1291, 2002.

PUTEK, M.; VALERIA, G., BOJAN T.; JERZY Z., ANDRZEJ, B. **Renewable Silver-Amalgam Film Electrode for Rapid Square-Wave Voltammetric Determination of Thiamethoxam Insecticide in Selected Samples.** *Electroanalysis*, 24, No. 12, 2258 – 2266, 2012.

RAHMAN M. MUSFIQUR. et al. **Dynamic behaviour and residual pattern of thiamethoxam and its metabolite clothianidin in Swisschard using liquid chromatography–tandem mass spectrometry.** *Food Chemistry* v.174, p.248–255, 2015

RANCAN M. ROSSI, S., SABATINI A.G. **Determination of thiamethoxam residues in honeybees by high performance liquid chromatography with an electrochemical detector and post – column photochemical reactor.** *Journal of Chromatography A* 1123 (1), 60–65, 2006.

RATH, S. **O uso de técnicas voltamétricas na análise de solos e água.** (Dissertação). Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 2003.

RIBEIRO, C. L. **DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE ÁCIDO SALICÍLICO EM PRODUTO DERMATOLÓGICO COM ELETRODOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO.** 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Química e Biológica). Instituto de Química - Universidade de Brasília.

RIBEIRO, W. F. **Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro**. 2012. 112 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa- Paraíba.

ROSSO, G. T. **Avaliação de metais e pesticidas em peixes, águas sedimentos coletados no córrego curral de arame, DOURADOS- MS**. (Dissertação) -Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul- UEMS, 2013.

SABINO, A. R.; AUGUSTO, C. DE A.; LIMA, F. C. DE A. **Determinação Eletroanalítica do Agroquímico Tiametoxam em Eletrodos de Carbono Vítreo, Carbono Vítreo/NTC, e Carbono Vítreo/ quitosana-Ag⁺**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 62 a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

SABINO, A. R.; LIMA, A. C. A.; ABREU, F. C. **Voltametria de redissolução catódica aplicada à eletroanálise do metil paration em eletrodo de carbono vítreo/quitosana - Ag⁺**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)- 34 a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

SALAZAR, BANDA et al. **On the activation and physical degradation of boron-doped Diamond surface brought on by cathodic pretreatments**. Journal of Applied Electrochemistry, Vol.40, p.1817, 2010.

SANCHEZ, B. **Impacts of agricultural pesticide on terrestrial ecosystems**. In: **Ecological Impacts of Toxic Chemicals**. Bentham Science, p. 63-87, 2011.

SIARA, L. R.; F. DE LIMA; C. A. L. CARDOSO; G. J. ARRUDA. **Electrochemically pretreated zeolite- modified carbon- paste electrodes for determination of linuron in an agricultural formulation and water**. Electrochimica Acta Vol.151, p.609-618, 2015.

SKOOG, D.A. ; HOLLER, F.J. ; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2007.

SOUZA, D.; LÚCIA, C.; ANDRÉA R. M.; RENATA A. T.; VALBER A. P.; ROBSON, T. S. O.; LUIZ, H. M.; LUIS, A. A.; SERGIO, A. S. M. **VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA. SEGUNDA PARTE: APLICAÇÕES**. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 790-797, 2004.

SOUZA, D.; MELO, L. C.; CORREIA, A. N.; NETO, P. L. **Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos**. *Química Nova*, 34: 487- 496, 2011.

STOYTCHIEVA, MARGARITA; **Pesticides in Modern World – Trends in Pesticide Analysis**; InTech, 2011.

SYNGENTA, <http://www.servicos.syngenta.com.br/produtos/ProductDetails.aspx?idProduct=2286>, acessado em 18/11/2015.

SU, T.Y J.L. Lin, D.T. Lin-Tan, H.H. Tseng, T.H. Yen, *Hum. Exp. Toxicol.* 30 1878–1881, 2011.

SVORC, LUBOMIR; MIROSLAV R.; DUSAN B. **Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode.** *Sensors and Actuators v.* 181 p.294– 300, 2013.

TAILLEBOIS, E. et al. **Synthesis and biological activity of fluorescent neonicotinoid insecticide thiamethoxam.** *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 24 p. 3552–3555, 2014.

TAVARES, D. A.; THAISA, C. R.; STEPHAN, M. C.; ELAINE, C. M. S. Z.; OSMAR, M. **In vitro effects of thiamethoxam on larvae of Africanized honey bee *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae).** *Chemosphere v.* 135 p. 370–378, 2015.

TING, X.; QI, G. X.; HAO L.; JIA W.; QING X. L.; WEILIN L. S.; JI L. **Strip-base dimmunoassay for the simultaneous detection of the neonicotinoid insecticides imidacloprid and thiamethoxam in agricultural products.** *Talanta v.* 101, p. 85–90, 2012.

TORRES, F. Z. V. **Translocação do inseticida tiametoxam no floema de mamoneira e cafeeiro.** 2009 f. 117. Tese (Doutorado e Agronomia/Entomologia)- Universidade Federal de Alagoas- Minas Gerais, 2009.

YAMAMURO, T.; HIKOTO O.; MIKA A.; DAISUKE W. **Simultaneous determination of neonicotinoid insecticides in humanserum and urine using diatomaceous earth-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry.** *Journal of Chromatography B*, 969, 85–94, 2014.

YANG, T.; Q. W.; Y. Q.; Z. Y. **The diffusion behavior of carbon in sputtered tungsten film and sintered tungsten block and its effect on diamond nucleation and growth.** *Diamond & Related Materials vol.*52 p. 49–58, 2015.

YÃO, F. L.; YU Z.; JIAN W. Z.; NICOLAS D.; YU, X. H.; QI, Y. W. **Lethal and sublethal effects of thiamethoxam on the Whitefly predator *Serangium japonicum* (Coleoptera: Coccinellidae) through diferente exposure routes.** *Chemosphere* 128 p. 49–55, 2015.

YU, Z.; WANG, J.; WEI, Q.; MENG, L.; HAO, S.; LONG, F. **Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on substrates.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(5): 1334-1341, 2013.

UNEME, H. **Chemistry of clothianidin and related compounds.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(7), p. 2932–2937, 2011.

UŠAJ, M. M.; PETRA K.; ALENKA T.; POLONCA T.; UROŠ P. **Determination of toxicity of neonicotinoids on the genome level using chemogenomics in yeast.** Chemosphere v. 104, p. 91-96, 2014.

VICHAPONG, J.; RODJANA, B.; SUPALAX, S. **In-coupled syringe assisted octanol-water partition microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for simultaneous determination of neonicotinoid insecticide residues in honey.** Talanta v.139, p.21–26, 2015.

WANG, J. ; **Analytical electrochemistry.** 3. ed. *New Jersey*: John Wiley and Sons Ltd., 2006.

XIAO, Z.; YUNXIA, Y.; YANG, L.; XIA F.; SHUANGYANG, D. **Determination of neonicotinoid insecticides residues in eels using subcritical water extraction and ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry.** Analytica Chimica Acta v.777, p.32–40, 2013.

ZABAR, R.; TILLEN, K.; JURE, F.; MOJCA B. K.; POLONCA, T. **Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin.** Chemosphere v. 89 p. 293–301, 2012.

ZHANG, J.; YANLI, W. HUIZHEN, L.; EDDY Y. Z.; JING Y. **Application of Box–Behnken design to optimize multi-sorbent solid phase extraction for trace neonicotinoids in water containing high level of matrix substances.** Talanta v.170 p.392–398, 2017.

ZHOUGUANG, C. *et al.* **Biodegradation of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam by the nitrogen-fixing and plant-growth-promotin grhizo bacterium Ensiferad haerens strain TMX-23.** Appl Microbiol Biotechnol v. 97: p. 4065–4074, 2013.