

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN

WYSLLEY DOUGLAS ALVES PAIVA

**DETERMINAÇÃO DE IMIDACLOPRID UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO
VÍTREO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS**

Mossoró - RN
2017

WYSLLEY DOUGLAS ALVES PAIVA

**DETERMINAÇÃO DE IMIDACLOPRID UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO
VÍTREO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais, da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais, Área de concentração: Recursos Naturais.

Orientadora: Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro – UERN.

Co-orientador: Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira – UERN.

**Mossoró - RN
2017**

WYSLLEY DOUGLAS ALVES PAIVA

DETERMINAÇÃO DE IMIDACLOPRID UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Ciências Naturais.

Aprovada em: 31 de julho de 2017

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro (Orientadora – Presidente – UERN)

Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira (Membro Externo à Instituição-(UNIFESSPA)

Prof. Dr. Cláudio Lopes de Vasconcelos (Membro Externo ao Programa – UERN)

Profa. Dra. Elisama Vieira dos Santos (Membro Externo à Instituição – UFRN)

MOSSORÓ – RN
2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

P149d Paiva, Wysley Douglas Alves
DETERMINAÇÃO DE IMIDACLOPRID UTILIZANDO
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS. /
Wysley Douglas Alves Paiva. - Mossoró, 2017.
77p.

Orientador(a): Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro.
Coorientador(a): Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira
Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.

1. Imidacloprid. 2. Nanotubos de carbono. 3. Eletrodo
modificado. 4. Sensores. I. Castro, Suely Souza Leal de. II.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III.
Título.

Com muito orgulho dedico este trabalho aos meus pais Severino e Gracileide, meus exemplos de vida e que sempre me apoiaram em minhas decisões, às minhas queridas irmãs Délis e Mythyenny, ao meu amado sobrinho Luciano Jr., pelo carinho demonstrado a cada reencontro, e à minha esposa, companheira e mãe da minha filha, Arlete, que não mediu esforços para que eu pudesse realizar este sonho, suportando a minha ausência com amor.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pelas várias vezes que cuidou de mim e da minha vida quando eu mesmo não cuidei, me dando a oportunidade de continuar os meus estudos e aproveitar melhor a vida.

À minha **família** pelo grande incentivo, insistência e credibilidade em mim com meus estudos.

A minha amiga, namorada, noiva, e hoje, esposa e mãe da minha filha, **Arlete**, que esteve ao meu lado durante toda essa jornada, me dedicou tempo, companhia, carinhos, amor e compreensão durante todo o curso de mestrado.

A meu amigo e compadre **Bismarc**, pelas palavras de incentivo e momentos de apoio e descontração quando foram necessários.

A minha amiga e “chefa” **Cléia**, pelo incentivo, confiança e por não medir esforços em me ajudar quando foi preciso.

À **Prof^a. Dra. Suely Souza Leal de Castro**, pela oportunidade, orientação, confiança e contribuição significativa no desenvolvimento e aprimoramento dos meus conhecimentos.

A **Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira**, pela disposição em me co-orientar e pelos bons ensinamentos durante o curso.

A todos que fazem parte do Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, formando a família LEQA, que fizeram parte dessa história: Crislânia, Patrícia, Jane, Walas, Mônica, Ruyliane, Jeferson, Matheus e Anderson.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pela oportunidade.

Ao Professor Dr. Luiz Di Souza pela doação do reagente.

Enfim, a todas as pessoas que tenham contribuído direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*... o seu sorriso vale mais que um diamante
se você vier comigo, aí nós vamos adiante
com a cabeça erguida e mantendo a fé em deus
o seu dia mais feliz vai ser o mesmo que o meu
a vida me ensinou a nunca desistir
nem ganhar, nem perder, mas procurar evoluir ...*

Alexandre Magno (Chorão, Charlie Brown Jr.)

RESUMO

Para atender à demanda crescente por alimentos, produtores agrícolas usam pesticidas, que podem contaminar recursos hídricos e causar danos irreversíveis à saúde humana. Entre os inseticidas, o imidacloprid (IM) é o mais utilizado no mundo. Assim, este trabalho contemplou uma metodologia para detecção de IM em água de rio, usando eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados (ECV/MWCNT-*f*). O material funcionalizado foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o eletrodo modificado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e voltametria cíclica (VC). A metodologia foi desenvolvida usando voltametria cíclica (VC) como técnica analítica e a redução eletroquímica do IM sobre o ECV/MWCNT-*f* como sinal analítico. Este processo de redução foi caracterizado por um processo de transferência eletrônica irreversível e um deslocamento do potencial de pico catódico de 140 mV para valores menos negativos, quando comparado ao mesmo processo de redução observado sobre o eletrodo sem modificação. Pôde-se observar também que o sensor apresentou uma resposta melhor para o IM em meio neutro (pH 7,0) e que a presença dos MWCNT-*f* sobre o ECV proporcionou uma série de vantagens, como catálise do processo redox, aumento nos valores de corrente de pico e melhoria na cinética de transferência eletrônica. O procedimento analítico se mostrou sensível, apresentando limite de detecção de $4,15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, permitindo quantificar o IM em água de rio na faixa de $2,40 \times 10^{-7}$ a $3,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com boa precisão (DPR próximos a 1,0%). Os ensaios de recuperação foram realizados em amostras reais intencionalmente contaminadas, com os valores de porcentagem de recuperação variando de 90-95%. Portanto, o sensor ECV/MWCNT-*f* pode ser uma ferramenta promissora para a análise e monitoramento de IM em matrizes ambientais complexas como água de rio.

Palavras-chave: Imidacloprid, nanotubos de carbono, eletrodo modificado, sensores.

ABSTRACT

To meet the growing demand for food, farmers use pesticides that can contaminate water and cause irreversible damage to human health. Among insecticides, imidacloprid (IM) is the most widely used in the world. Thus, this work contemplated a methodology for the detection of IM in river water, using a functionalized multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode (GCE/MWCNT-f). The functionalized material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the modified electrode by scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry (CV). The methodology was developed using cyclic voltammetry (CV) as analytical technique and the electrochemical reduction of the IM on the GCE/MWCNT-f as an analytical signal. This reduction process was characterized by an irreversible electronic transfer process and a displacement of the cathodic peak potential of 140 mV to less negative values when compared to the same reduction process observed on the unmodified electrode. It was also observed that the sensor presented a better response to the IM in neutral medium (pH 7.0) and that the presence of MWCNT-f on the GCE provided a number of advantages, such as redox process catalysis, increase in values of peak current and improvement in electronic transfer kinetics. The analytical procedure proved to be sensitive, with a detection limit of $4.15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, allowing quantification of IM in river water in the range of 2.40×10^{-7} to $3.50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ with good accuracy (RSD near 1.0%). Recovery assays were performed on actual samples intentionally contaminated, with recovery percentage values varying from 90-95%. Therefore, the GCE/MWCNT-f sensor can be a promising tool for the analysis and monitoring of IM in complex environmental matrices such as river water.

Keywords: Imidacloprid, carbon nanotubes, modified electrode, sensors.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 –	Fórmula estrutural do imidacloprid	21
Figura 2 –	Forma de aplicação do potencial para voltametria cíclica	23
Figura 3 –	Voltamograma cíclico típico para processos redox reversíveis	23
Figura 4 –	Nanotubos de carbono de (A) parede simples e de (B) paredes múltiplas...	27
Figura 5 –	Diferentes morfologias dos CNTs: (I) armchair; (II) zig-zag; (III) quiral...	28
Figura 6 –	Representação esquemática da célula eletroquímica	41
Figura 7 –	Fluxograma das etapas de funcionalização dos MWCNT.....	42
Figura 8 –	Espectros de FTIR das amostras de pó (A) MWCNT e (B) MWCNT- <i>f</i>	46
Figura 9 –	Imagens MEV de (A) GCE/WCNT e (B) GCE/MWCNT- <i>f</i>	47
Figura 10 –	Voltamogramas cíclicos do ECV (cor preta), ECV/MWCNT (cor vermelha) e do ECV/MWCNT- <i>f</i> (cor azul) a 25 mV s^{-1} em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KCl como eletrólito suporte (pH = 7,0).....	48
Figura 11 –	Voltamogramas cíclicos obtidos para $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM sobre (a) ECV, (b) ECV/MWCNT e (c) ECV/MWCNT- <i>f</i> a 25 mV s^{-1} em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KCl como eletrólito suporte (pH = 7,0). Inserção: Voltamograma cíclico amplificado para $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM sobre ECV.....	49
Figura 12 –	Voltamogramas cíclicos de $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, em diferentes valores de pH, sobre o ECV/MWCNT- <i>f</i> , na $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$	51
Figura 13 –	Voltamogramas cíclicos de $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (pH = 7,0), sobre ECV/MWCNT- <i>f</i> , para diferentes velocidades de varredura (a) 10 mV s^{-1} , (b) 25 mV s^{-1} , (c) 50 mV s^{-1} , (d) 100 mV s^{-1} e (e) 200 mV s^{-1}	52
Figura 14 –	Voltamogramas cíclicos sucessivos de $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM sobre o ECV/MWCNT- <i>f</i> . Condições de análise: eletrólito suporte de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$, pH 7,0.....	53
Figura 15 –	Voltamogramas de diferentes concentrações de IM: (a) $2,40 \times 10^{-7}$, (b) $4,78 \times 10^{-7}$, (c) $7,16 \times 10^{-7}$, (d) $9,52 \times 10^{-7}$, (e) $1,19 \times 10^{-6}$, (f) $1,77 \times 10^{-6}$, (g) $2,35 \times 10^{-6}$, (h) $2,93 \times 10^{-6}$ e (i) $3,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, pH 7,0, sobre o ECV/MWCNT- <i>f</i> , na velocidade de varredura de	

50 mV s⁻¹. A inserção refere-se à curva analítica correspondente a média
(n = 3)..... 54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos pesticidas de acordo com toxicidade para seres humanos.	19
Tabela 2 – Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de IM reportados na literatura.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SINAN	Sistema de Informação de Condições de Notificação Obrigatória
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IM	Imidacloprid
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
POEA	Polioxietilenoamina
WHO	Organização Mundial de Saúde
EU	União Européia
ECV	Eletrodo de carbono vítreo
MWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
CV	Carbono vítreo
CNT	Nanotubos de carbono
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples
NADH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
ET	Eletrodo de trabalho
VC	Voltametria cíclica
ER	Eletrodo de referência
EA	Eletrodo auxiliar
GC	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
MWCNT- <i>f</i>	Nanotubos de carbono funcionalizados
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
EGPHg	Eletrodo de gota pendente de mercúrio
VPD	Voltametria de pulso diferencial

BiFE	Filme de bismuto
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta performance com matriz de diodos
FTIR	Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier
VVL	Voltametria de varredura linear
EPC	Eletrodos de pasta de carbono
CuPc	Ftalocianina de cobre (II)
BiF	Filme de bismuto
DP	Desvio padrão
DPR	Desvio padrão relativo
OGQR	Óxido de grafeno quimicamente reduzido
Hg(Ag)FE	Amálgama de prata
VOQ	Voltametria de onda quadrada
OGR	Óxido de grafeno reduzido
β -PCD	β -ciclodextrin
PPD	Polarografia de pulso diferencial
EGHg	Eletrodo gotejante de mercúrio
DDB	Eletrodo de diamante dopado com boro
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
LC-MS/MS	Cromatografia líquida com detecção por espectroscopia de massa
OGRE	Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente
LI	Líquido iônico
GDN-N	Grafeno dopado com nitrogênio
AgNDs	Nanodendrímeros de Ag
NGs	Nanofolhas de grafeno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
i_{pa}	Corrente de pico anódica
i_{pc}	Corrente de pico catódica
ΔE_p	Diferença dos potenciais de pico
$E^{\circ'}$	Potencial formal padrão
I_p	Corrente de pico
E	Potencial
Q	Carga
I	Corrente
T	Tempo
$E_{p1/2}$	Potencial de pico a meia altura
V	Velocidade de varredura
$Ag/AgCl$	Eletrodo de prata cloreto de prata
\bar{x}	Média aritmética
A	Intercepto
B	Inclinações
$\%R$	Porcentagem de recuperação
$[IM]$	Concentração de imidacloprid
e^-	Elétron

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1. Pesticidas	19
2.1.1. Classificação dos pesticidas	19
2.1.2. Imidacloprid	20
2.2. Voltametria	22
2.3. Sensores eletroquímicos	25
2.4. Nanotubos de carbono	27
2.5. Determinação eletroquímica de imidacloprid	30
3. OBJETIVOS	40
3.1. Geral	40
3.2. Específicos	40
4. METODOLOGIA	41
4.1. Equipamentos	41
4.2. Reagentes e soluções	41
4.3. Procedimento experimental	42
4.3.1. Funcionalização dos MWCNT	42
4.3.2. Preparação e caracterização dos eletrodos quimicamente modificados	43
4.3.3. Comportamento redox de imidacloprid	43
4.3.4. Metodologia analítica e figuras de mérito	43
4.3.5. Aplicação da metodologia	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Caracterização da etapa de funcionalização	46
5.2. Caracterização dos eletrodos quimicamente modificados	47
5.2.1. Caracterização morfológica	47
5.2.2. Caracterização eletroquímica	47
5.3. Estudo do comportamento eletroquímico do pesticida IM	48
5.4. Efeito do pH no comportamento eletroquímico da molécula de IM	50
5.5. Estudo de velocidade de varredura de potencial	51
5.6. Curva analítica e figuras de mérito	53
5.7. Aplicação da metodologia eletroanalítica para amostra de água natural	56

6. CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, a demanda por alimentos é crescente. Para atender a essa demanda, produtores agrícolas tem se tornado cada vez mais dependentes do uso de agroquímicos, como os pesticidas por exemplo, no intuito de controlar pragas e doenças prejudiciais às lavouras, melhorando a produção das culturas. Porém, o uso intencional e desenfreado desses defensivos expõe, direta ou indiretamente, animais e seres humanos a substâncias tóxicas por meio da contaminação de alimentos e dos recursos naturais, como a água, que uma vez ingeridos podem causar doenças crônicas nos seres humanos^[1-6]. Assim, faz-se necessário o monitoramento de tais compostos nos cursos d'água, destino final da maioria dos contaminantes, para que se possa prevenir impactos, indicar o uso adequado dessas águas, além de fornecer subsídios quanto ao tipo de tratamento a ser realizado para distribuição à população. Portanto, é de grande relevância o desenvolvimento de tecnologias de análise de agroquímicos que sejam simples, rápidas e de baixo custo.

De acordo com dados do Sistema de Informação de Condições de Notificação Obrigatória (SINAN), entre 2007 e 2011 o coeficiente de intoxicações no Brasil teve um aumento geral de 126,8%^[7]. Segundo Soares e Porto (2009), o aumento gradual do consumo e a intensificação da utilização de agrotóxicos por países em desenvolvimento provocam custos sociais, ambientais e de saúde, que na melhor das hipóteses, quando parte dos fatores de riscos são minimizados, chegam a aproximadamente 8% dos benefícios obtidos pelo uso de inseticidas e herbicidas. No entanto, a capacitação deficiente da força de trabalho para novas tecnologias faz com que os custos por envenenamento agudo possam vir a representar 64% dos benefícios. Esses ainda se agravam ao analisarmos períodos maiores de tempo^[8].

Os defensivos agrícolas chegam ao solo através das chuvas ou da irrigação, e no solo seguem diferentes rotas, principalmente o escoamento superficial, contaminando os sistemas aquáticos e áreas adjacentes. Dependendo do grau de contaminação, os agroquímicos, uma vez no organismo humano, podem causar danos irreversíveis à saúde, devido ao fato de causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, além da ação imunodepressora ou cancerígena^[9,10].

O Brasil tem se destacado como um dos maiores produtores de alimentos, algodão, madeira, celulose e biocombustível do mundo. E na última década, seu mercado de pesticidas experimentou uma acelerada expansão (190%), com ritmo de crescimento mais do que o dobro do mercado mundial (93%), colocando o Brasil como maior mercado de agrotóxicos do mundo

desde 2008^[7,9,11]. Em 2011, resultados do Programa de Análise de Resíduos de Pesticidas Alimentares, desenvolvido pela ANVISA, mostraram que 78% das 1.628 amostras analisadas apresentavam esses contaminantes. Constatou-se ainda, a presença de pelo menos dois pesticidas sem registros no Brasil, azaconazol e tebufenpyrad, indicando uso ilegal de produtos^[12].

Estudos realizados no Estado do Ceará mostraram que 60% dos poços subterrâneos analisados continham princípios ativos de agrotóxicos, indicando a contaminação do aquífero Jandaíra, que é o segundo maior do Nordeste e está localizado no subsolo da Chapada do Apodi, entre os estados do Ceará e Rio Grande do Norte^[13]. No Rio Grande do Norte, estudos de monitoramento das águas do Rio do Carmo indicaram altas concentrações do inseticida imidacloprid (IM) próximo às áreas de cultivo de melão^[14].

Cenários futuros sobre o modelo de desenvolvimento e sua implicação na saúde pública podem ser projetados com base nas estimativas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA 2020/2021, que preveem um aumento de 55% na produção de soja, 56,46% na de milho e 45,8% na do açúcar, em comparação ao ano de 2011^[15]. Isto sugere um aumento das atuais tendências de contaminação, tornando crucial o monitoramento desses resíduos.

Tradicionalmente, os pesticidas têm sido analisados por métodos cromatográficos, mas estes requerem alto investimento e não são aplicados para medidas *in loco* devido à complexidade de seus procedimentos operacionais^[16,17]. Neste sentido, as técnicas eletroanalíticas, que são mais robustas e menos susceptíveis a interferentes naturais e antrópicos, possibilitam análises *in loco* e em tempo real^[18]; além disso, a diversidade de materiais condutores desenvolvidos nos últimos anos tem propiciado a construção de uma variedade de sensores com características que atribuem grande sensibilidade aos procedimentos de análise.

Desta forma, a eletroanálise torna-se uma importante ferramenta para o desenvolvimento de métodos de análise de pesticidas, devido a sua versatilidade, uma vez que a interface eletrodo-solução pode ser modificada, e como consequência, possibilitando obter melhores respostas quando comparadas aos eletrodos não modificados, com destaque para a eletrocatalise de reações redox^[19].

Recentemente, o uso de nanomateriais condutores como os nanotubos de carbono (CNT) tem atraído muita atenção para a construção de sensores eletroquímicos, seja por meio da formulação de compósitos ou da modificação de superfícies condutoras, para determinação

de pesticidas em diferentes matrizes^[20-23], em função de suas propriedades mecânicas e eletrônicas.

Neste trabalho foi aplicado um método eletroquímico para investigar o comportamento redox do pesticida IM, bem como detectar e quantificar este composto sobre um sensor construído por meio do recobrimento da superfície de um eletrodo de carbono vítreo (ECV) com CNT funcionalizados em meio ácido. Posteriormente, o procedimento foi utilizado para quantificar esse pesticida em amostras complexas de águas naturais (água de rio).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Pesticidas

O termo pesticida é utilizado para designar substâncias ou misturas de compostos químicos empregadas na manutenção de lavouras, contra a ação de insetos, roedores, ervas daninhas, ácaros, bactérias e outras formas de vida animal ou vegetal prejudiciais às culturas^[24]. No entanto, uma vez no meio ambiente os pesticidas podem contaminar alimentos, solo, água, peixes, animais e o homem. Estima-se que 300.000 pessoas morrem a cada ano devido a intoxicação por pesticidas em todo o mundo, sendo que na maioria dos casos, as intoxicações agudas são causadas por inseticidas organofosforados e carbamatos^[25]. Os pequenos produtores acabam sendo as principais vítimas de intoxicações agudas causadas por esses produtos, geralmente explicadas pela adoção de tecnologias de aplicação que os tornam mais vulneráveis aos riscos e ao alto potencial de exposição ocupacional, embora o maior consumo de pesticidas seja registrado nas grandes plantações^[8,25].

2.1.1. Classificação dos pesticidas

Os agrotóxicos compreendem uma variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais (organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, derivados de amônio quaternário, triazinas, clorofenóis, clorofenoxiacetatos e neonicotinóides) e conseqüentemente, com diferentes modos de ação, de biotransformação e de eliminação, sendo classificados de acordo com o modo de ação no organismo alvo, os efeitos que causa à saúde humana, a avaliação da neurotoxicidade, à sua estrutura química, entre outros^[25,26].

Os pesticidas se dividem em quatro classes de acordo com a toxicidade para seres humanos (Tabela 1)^[27].

Tabela 1 – Classificação dos pesticidas de acordo com toxicidade para seres humanos

CLASSE	TOXICIDADE
I	Alta
II	Média
III	Baixa
IV	Muito baixa

Podem ainda ser classificados de acordo com a finalidade (aficida, ovicida, larvicida, raticida, formicida, acaricida, inseticida, entre outros) e de acordo com o modo de ação (ingestão, contato, microbiano e fumegante), sendo possível um pesticida se enquadrar em mais de uma classe. Quanto à origem, podem ser divididos em compostos inorgânicos (compostos de mercúrio, bário, enxofre e cobre), pesticidas de origem vegetal, bacteriana e fúngica (piretrinos, antibióticos e fitocidas), e em pesticidas orgânicos^[28,29].

Pesticidas orgânicos constituem o maior grupo de produtos com alta atividade fisiológica, sendo os organoclorados e os organofosforados as principais classes desses compostos. Como os próprios nomes sugerem, organoclorados apresentam em sua estrutura átomos de carbono e cloro, enquanto que os organofosforados apresentam átomos de carbono e fósforo.

Inseticidas carbamatos possuem características de ação semelhantes à dos inseticidas organofosforados. No entanto, o envenenamento por carbamato é geralmente menos grave e possui duração mais curta, pelo fato da acetilcolinesterase, inibida pelo carbamato, ser reativada mais rapidamente. Juntas, essas duas classes de pesticidas causam anualmente dezenas de milhares de mortes^[25].

Os pesticidas mais recentes, que estão se tornando amplamente utilizados, são o glifosato e os inseticidas neonicotinóides. O glifosato tem sido comumente usado no mundo como herbicida pós-emergência e possui baixa toxicidade para os seres humanos, uma vez que seu princípio de ação interfere na síntese de aminoácidos que só ocorre nas plantas. Porém, é usualmente formulado com 7% a 15% de polioxietilenoamina (POEA) como surfactante, composto cardiotoxíco para mamíferos^[25,30].

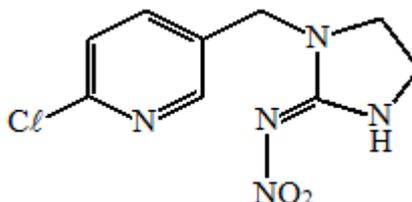
Os inseticidas neonicotinóides são análogos sintéticos da nicotina e seus compostos mais utilizados são acetamiprid, tiaclopride, imidacloprid e thiamethoxam, que agem através da estimulação de receptores de acetilcolina presentes no sistema nervoso central dos insetos e sua toxicidade para humanos é relativamente baixa, devido ao fato de possuir toxicidade seletiva para os insetos. Atualmente, o neonicotinóide imidacloprid é o inseticida mais vendido mundialmente^[31-33].

2.1.2. Imidacloprid

O imidacloprid (IM), 1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-4,5-di-hidro-N-nitro-1H-imidazol-2-amina (Figura 1), é um inseticida sistêmico pertencente à classe dos neonicotinóides que começou a ser comercializado em 1991. Por possuir toxicidade seletiva ao sistema nervoso do

inseto, ação duradoura e baixa toxicidade para mamíferos e seres humanos, produtos contendo IM têm sido usados em aproximadamente 120 países e comercializados para uso em mais de 140 culturas agrícolas para o controle de insetos resistentes a inseticidas convencionais, na aplicação foliar e no tratamento de sementes^[33-40].

Figura 1 – Fórmula estrutural do imidacloprid



Fonte: autoria própria.

Este composto é categorizado como Classe II de toxicidade dos pesticidas (moderadamente perigoso) pela Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)^[41]. No entanto, seu intenso uso tem suscitado preocupações ambientais devido ao possível impacto sobre as populações de abelhas e sua capacidade de causar o desbaste da casca de ovo das aves, provocando diminuição na produção de ovos e incubação. Além disso, este pesticida tóxico também tem causado preocupações devido às suas propriedades químicas como solubilidade relativamente elevada ($0,58 \text{ g L}^{-1}$), estabilidade em água e baixa degradação por fotólise, que o tornam um contaminante em potencial de águas superficiais e subterrâneas^[42,43].

A exposição a resíduos deste contaminante representa sérios riscos para a saúde como asma, defeitos congênitos e morte^[44-47]; daí a necessidade de maior fiscalização do uso deste nas suas variadas aplicações. Muitos países restringem legalmente o uso do IM. De acordo com as regulamentações da União Européia (UE)^[39,48,49], alguns produtos como tomate, pimentão, pepino e feijão verde não devem conter mais de $0,05\text{-}0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ desse pesticida.

Devido à crescente preocupação com os efeitos causados em organismos não-alvo do IM no ambiente, se faz necessário o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos para quantificação de resíduos deste inseticida na água, nas plantas e no solo. E neste sentido, as técnicas voltamétricas têm despertado grande interesse para análise de pesticidas em diferentes matrizes, inclusive o IM^[50].

2.2. Voltametria

As técnicas eletroanalíticas correspondem a um conjunto de métodos analíticos qualitativos e quantitativos que se baseiam em medidas de propriedades elétricas como uma função da concentração do analito em solução. Essas técnicas são caracterizadas por fenômenos que ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução. Assim, as técnicas eletroanalíticas estudam a resposta química de um sistema a um estímulo elétrico, ou seja, as informações obtidas durante a redução e/ou oxidação sofrida pelas substâncias durante um estímulo elétrico.

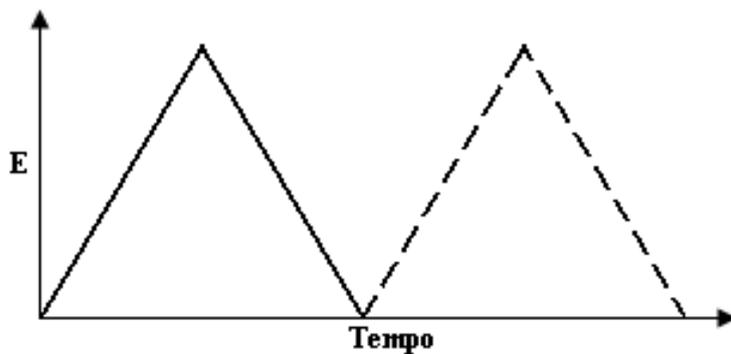
Entre as principais informações que podem ser obtidas com os métodos eletroanalíticos está o número de elétrons envolvidos na reação redox, os critérios de reversibilidade, cinética eletrodica, mecanismos e existência de reações paralelas. Também possuem características vantajosas quando comparados aos métodos cromatográficas convencionais, desenvolvidos com cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), como elevada especificidade nas determinações, portabilidade, rapidez e custos moderados. Em alguns casos, possibilita análise *in loco*^[51] e em matrizes coloridas ou contendo partículas sólidas dispersas sem a necessidade de etapas de pré-purificação ou de separações prévias, geralmente necessárias nos métodos convencionais^[22,33,52-54].

Deve-se enfatizar que as reações eletrolíticas são heterogêneas e ocorrem na região interfacial entre o eletrodo e a solução, região onde a distribuição de carga difere daquela no interior da solução. Para as espécies em solução, o eletrodo pode atuar como doador (durante processos de redução) ou receptor (durante processos de oxidação) de elétrons^[55]. Durante um experimento eletroquímico, a resposta obtida vai depender das relações diretas existentes entre os parâmetros medidos e as espécies em solução. Diferentes combinações de parâmetros e tipos de eletrodos de trabalho (ET) resultam em uma vasta lista de técnicas, dentre as quais, a voltametria é uma das mais utilizadas.

A voltametria é amplamente empregada nas diversas áreas da química para estudos fundamentais de processos de oxidação e redução, processos de adsorção e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies eletrodicas com e sem modificação^[22,23,56,57]. Atualmente, vários tipos de voltametria encontram-se em uso para fins analíticos. Dentre os métodos de varredura de potencial, a voltametria cíclica (VC) é a técnica mais comumente usada para obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Ela mostra-se particularmente eficiente devido à habilidade de fornecer informações rápidas sobre a eletroatividade de compostos, reações químicas acopladas, processos adsorptivos, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e a termodinâmica de processos redox^[58].

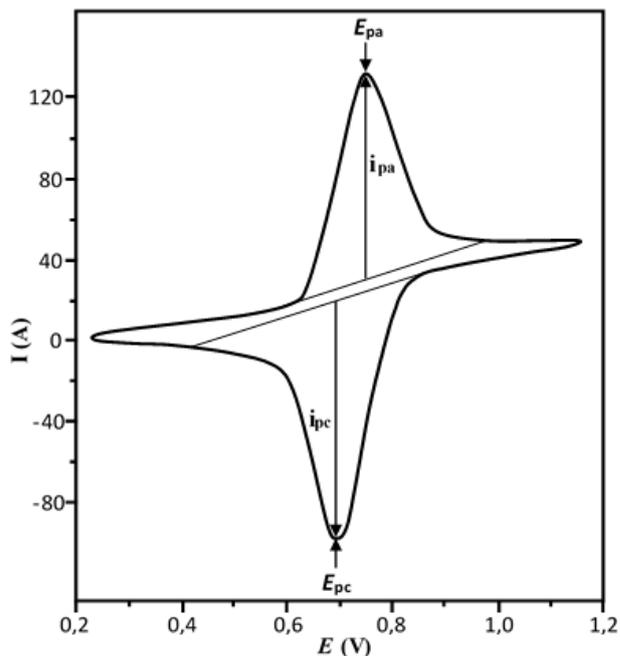
Normalmente, utiliza-se uma célula convencional composta por um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET), um de referência (ER) e um auxiliar (EA) imersos em uma solução mantida em condições estáticas. A técnica consiste na medida da corrente em função do potencial, que é varrido a uma velocidade (v) constante e em uma faixa pré-determinada; inicia-se a varredura a partir de um potencial no qual não incida nenhum processo redox em uma direção e, em seguida, na direção inversa. A forma de aplicação do potencial encontra-se representada na Figura 2; durante a varredura do potencial, um potenciostato registra a corrente que é gerada como função do potencial aplicado (Figura 3); a curva I vs. E é denominada voltamograma cíclico.

Figura 2 - Forma de aplicação do potencial para voltametria cíclica



Fonte: autoria própria.

Figura 3 - Voltamograma cíclico típico para processos redox reversíveis



Fonte: autoria própria.

O potencial é aplicado ao ET, que se torna polarizado eletroquimicamente, e varia continuamente com o tempo, promovendo a ocorrência de reações de redução e/ou oxidação de espécies eletroativas presentes na solução. Com o potencial variando de forma a favorecer a redução ou oxidação de um ou mais compostos em solução, gera-se um ou mais picos de corrente proporcionais às concentrações dos mesmos, fenômeno este que pode ser utilizado para fins analíticos, possibilitando a quantificação das espécies eletroativas em solução. Durante a varredura do potencial no sentido de valores mais positivos, faz-se o estudo anódico da curva, referente aos processos de oxidação; quando realizado no sentido de potenciais mais negativos (ou menos positivos) faz-se o estudo catódico, associado aos processos de redução.

Dois componentes principais determinam as reações que ocorrem no eletrodo, a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Em alguns casos, também pode ocorrer reações químicas acopladas a um ou outro processo.

Para uma reação reversível, ou seja, para uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface (cinética da reação de transferência de carga rápida, $K_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$), apenas a etapa de transferência de massa determina o processo. Neste caso, os produtos formados durante a varredura de potencial no sentido direto (e que ainda se encontram próximos à superfície do eletrodo) sofrerão reação contrária quando a varredura for realizada no sentido inverso, gerando um pico simétrico ao observado durante a varredura no sentido direto (Figura 3). Dependendo da informação desejada durante um experimento de VC, pode-se utilizar um ciclo simples, um ciclo parcial ou vários ciclos e o tipo de voltamograma gerado vai depender do tipo de mecanismo redox sofrido pelo composto em questão no eletrodo^[59].

Considerando o voltamograma cíclico típico de uma espécie eletroativa difundindo-se livremente em solução, os parâmetros importantes são os potenciais de pico anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc}), as respectivas correntes de pico (i_{pa} e i_{pc}), todos identificados na Figura 3, e a diferença dos potenciais de pico (ΔE_p). Para um sistema reversível ideal, a razão das correntes de pico (i_{pa}/i_{pc}) será igual a 1, independentemente da velocidade de varredura, e a diferença de potencial de pico será $59/n \text{ mV}$ (a 25°C). Desvios destes indicam complicações cinéticas ou químicas e a média dos potenciais de pico será o potencial padrão formal (E°) para o par redox^[60].

Em sistemas eletroquímicos irreversíveis não ocorre o equilíbrio Nernstiano, ou seja, a velocidade de transferência eletrônica não mantém o equilíbrio das espécies eletroativas na

superfície do eletrodo (velocidade de transferência de carga lenta quando comparada com a velocidade de varredura, $K_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$). Como consequência, a forma do voltamograma cíclico é modificada, caracterizada geralmente pela ausência de pico durante a varredura reversa de potencial. No entanto, a ausência de pico na varredura reversa não é o suficiente para classificar um sistema como eletroquimicamente irreversível, pois uma reação química rápida acoplada ao processo de transferência de elétrons pode estar associada ao sistema eletroquímico, consumindo rapidamente a espécie formada na varredura direta^[61]. Os critérios de diagnóstico para um sistema eletroquímico irreversível são: ausência de pico na varredura reversa de potencial; I_p proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura; deslocamento do E_p em $30/n$ (mV) para cada dez vezes de aumento na velocidade de varredura; e $|E_p - E_{p1/2}| = 48/n$ mV.

Para uma reação quase-reversível ($10^{-1} > K_s > 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$), a corrente é controlada por ambas as etapas, o transporte de massa e a transferência de carga. De forma geral, o VC exibe uma maior separação dos potenciais de pico anódico e catódico, quando comparado com àquele de um sistema reversível^[59].

Em relação ao ET, eletrodo onde ocorre a reação de interesse e por isto denominado de sensor, este pode ser composto de diferentes materiais, como carbono, ouro, platina, carbono vítreo, etc., e com o avanço das pesquisas, uma variedade de novos sensores vem sendo desenvolvidos visando maior sensibilidade e seletividade nos procedimentos analíticos.

2.3. Sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos (eletrodos) são dispositivos usados para coletar dados sobre reações químicas sofridas pelas moléculas de determinado material após um estímulo elétrico, sendo os resultados obtidos provenientes da oxidação ou da redução do material em estudo e os quais são analisados e correlacionados com outros parâmetros no meio em que estão inseridos. Os parâmetros comumente medidos são: potencial (E), carga (Q), corrente (I) e tempo (t), sendo que a resposta vai depender de quais parâmetros são usados como sinal de excitação, obtendo-se informações sobre mecanismos de reação, cinética, entre outros comportamentos da espécie em solução. Estudos dessa natureza tem aplicação na medicina, farmacologia, meio ambiente, agricultura e indústria^[62-65], que demandam métodos eletroanalíticos cada vez mais eficientes e rápidos.

Idealmente, quando aplicados em eletroanálise, os sensores devem funcionar de maneira que possam realizar medidas diretamente na matriz da amostra, sem a necessidade de

tratamentos prévios. No entanto, eletrodos convencionais apresentam muitas limitações como baixa seletividade ou interferências de excipientes, mas que tenham afinidade pela superfície do eletrodo, provocando o bloqueio do sinal analítico ou o aparecimento de sinais indesejados. Então, se percebeu a necessidade de desenvolver novos sensores no intuito de eliminar ou minimizar tais limitações, surgindo assim, os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)^[66,67].

O termo EQM foi utilizado na eletroquímica pela primeira vez em 1975, por Moses e colaboradores^[68], para designar eletrodos que apresentam em sua composição uma substância pré-concentradora ou eletroativa, convenientemente imobilizada em sua superfície. Os EQMs consistem em um eletrodo base (substrato) em cuja superfície é incorporado ou imobilizado um modificador químico. O substrato deve apresentar características eletroquímicas adequadas ao tipo de modificador (mediador redox) e ao método de imobilização selecionado. Como substrato tem sido utilizados materiais convencionais como platina, carbono vítreo, ouro, grafite pirolítico, pasta de carbono e fibras de carbono. Dentre estes, destaca-se o carbono vítreo (CV), que apresenta boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e robustez, o que permite a sua utilização como eletrodo base para modificação, usando tanto substâncias inorgânicas quanto orgânicas^[21,69-71].

A modificação do eletrodo tem como objetivo transferir as propriedades químicas e físico-químicas do agente modificador para a superfície do eletrodo, de modo que se obtenha um comportamento pré-planejado do conjunto eletrodo/solução, melhorando a sua reatividade e/ou seletividade, e dessa forma, ser utilizado para vários fins e aplicações de interesse^[72-74], como alterar as propriedades de transporte para a superfície do eletrodo, criando barreiras para excluir interferentes; forçar reações na superfície do eletrodo; melhorar a transferência de elétrons; bem como promover a catálise de reações na superfície do eletrodo.

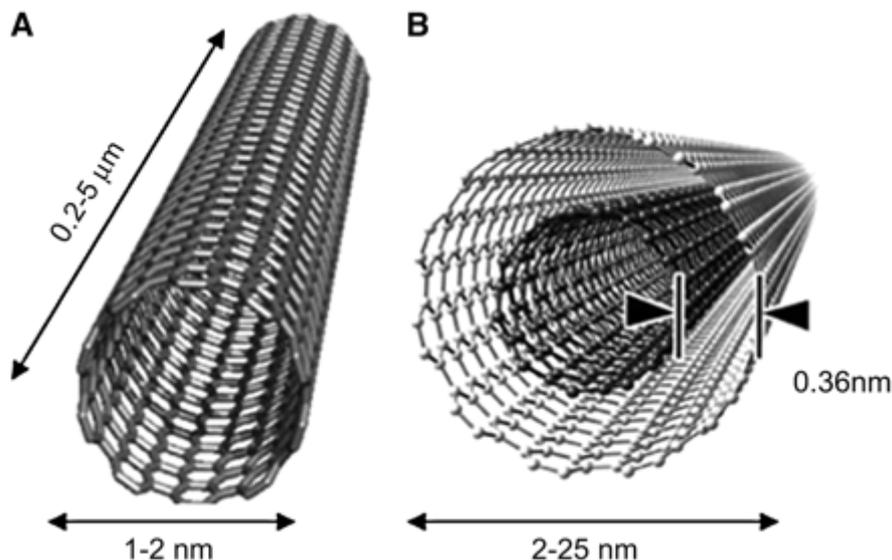
Uma variedade de métodos vem sendo empregada na modificação de superfícies de eletrodos, em que a mais comum tem sido a deposição de camadas dos agentes modificadores. Os métodos mais importantes usados para esse fim consistem na adsorção irreversível direta, que se baseia na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado seguido da exposição do eletrodo a esta solução, seja por imersão ou por transferência de um volume conhecido para a superfície a ser modificada; na ligação covalente entre sítios específicos da superfície do eletrodo e o agente modificador; no recobrimento com filmes poliméricos; na imobilização de enzimas, dentre outros^[22,75,76].

Em relação aos agentes modificadores, vários materiais têm sido utilizados para o desenvolvimento de sensores e, dentre estes, os nanotubos de carbono (CNT) têm se destacado. Embora estes materiais possuam muitas propriedades que os outros tipos de carbono já apresentem, eles oferecem vantagens únicas, como propriedades eletrônicas aprimoradas e grande área superficial^[57,77,78].

2.4. Nanotubos de carbono

Os CNT foram descobertos por Sumio Iijima em 1991, ao observar que, a partir de vapor de carbono em altas temperaturas e atmosfera de hélio, formava-se tubos de carbono, os quais foram descritos como materiais compostos por folhas de grafeno enroladas na forma de cilindro fechado, com estrutura de hexágonos ligados entre si^[79]. Assim, os CNT consistem em uma forma alotrópica do carbono, com hibridização nominal sp^2 , que forma arranjos hexagonais de átomos desse elemento se acomodando ao longo de superfícies cilíndricas com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros^[80]. Esses materiais podem ser fabricados em duas estruturas distintas, nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs, do inglês *single walled carbon nanotubes*)^[81] ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi walled carbon nanotubes*)^[79] (Figura 4).

Figura 4 – Nanotubos de carbono de (A) parede simples e de (B) paredes múltiplas

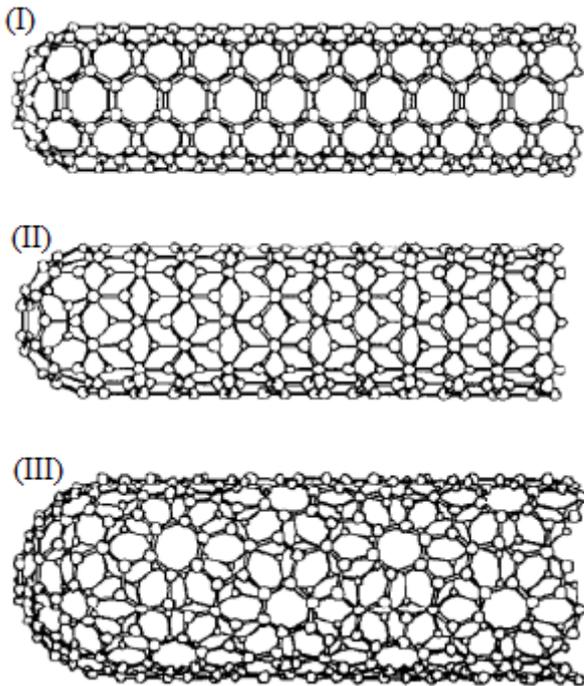


Fonte: <http://downtudogei.blogspot.com.br/2012/04/nanotubos-de-carbono-e-baterias-de.html>.

Em termos estruturais, os CNT são definidos pelo seu diâmetro, comprimento e simetria axial (quiralidade). Dependendo da orientação do plano cristalino do grafeno sobre a

superfície tubular, para formar os SWCNTs, eles podem assumir três formas diferentes: zig-zag, *armchair* e quiral (Figura 5), ou seja, a forma com que a folha de grafeno é enrolada vai definir a estrutura dos CNT. Quanto aos MWCNT, estes assumem dois modelos estruturais: o modelo boneca russa, quando os CNTs com diferentes diâmetros ficam envolvidos uns dentro dos outros de maneira concêntrica, e o modelo pergaminho, caracterizado pelo envolvimento de uma folha de grafeno enrolada várias vezes em torno de si mesma^[82].

Figura 5 – Diferentes morfologias dos CNTs: (I) *armchair*; (II) zig-zag; (III) quiral



Fonte: adaptado de Dresselhaus *et al.* (1995)^[83].

O diâmetro e a quiralidade dos CNTs também determinam as suas propriedades eletrônicas, uma vez que a forma de enrolar a folha de grafeno influencia na posição das bandas de valência e condução desse material^[84]. Desta forma, os nanotubos com estrutura do tipo *armchair* são condutores, enquanto que as de estruturas zig-zag e quiral são semi-condutores^[82]. Considerando que para os SWCNT a razão entre os nanotubos condutores e semicondutores seja 1/3 para 2/3, respectivamente, pode-se esperar que os MWCNT tenham caráter condutor, uma vez que pelo menos uma de suas camadas seja do tipo *armchair*^[85].

MWCNTs e SWCNTs possuem propriedades semelhantes. No entanto, a natureza dos MWCNTs faz com que os CNT internos sejam protegidos de interações químicas com substâncias externas, devido às paredes dos CNT externos; podem apresentar propriedades de alta resistência à tração, pouco observada em SWCNTs ou observada de forma parcial^[86].

De forma geral, os CNT e seus compósitos apresentam alta resistência mecânica^[87,88], elevada condutividade elétrica^[89,90] e excelente condutividade térmica^[91], características marcantes que têm atraído grande interesse e possibilitado uma variedade de estudos baseados em sua síntese, propriedades e aplicações, colocando-os em posição de destaque no meio científico e tecnológico nas mais diversas áreas de pesquisa como biologia, medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química e engenharia dos materiais^[92-97].

Dentre as diferentes formas de aplicação dos CNT, está o desenvolvimento de sensores eletroquímicos^[77,78,98-101], em virtude desses materiais apresentarem alta área superficial, possibilitando amplificação do sinal analítico, e propriedades eletrocatalíticas, que estão diretamente relacionadas ao transporte eletrônico no material.

Segundo Baughman *et al.* (2002), o transporte eletrônico nos CNT ocorre de forma balística, ou seja, sem espalhamento no decorrer do comprimento do tubo, possibilitando a condução de corrente através de grandes extensões dos nanotubos^[102]. Em 2007, Masheter *et al.* demonstraram que o transporte eletrônico pode ocorrer de forma balística no plano basal, no entanto, a presença de grupos funcionais distribuídos nos CNT aumentam a velocidade no transporte eletrônico^[103]. Estes grupos estão localizados principalmente nos planos de borda, e surgem nos nanotubos por meio de tratamento em meio oxidante; os planos de borda encontram-se, principalmente, em defeitos presentes no corpo do tubo, além das extremidades. Assim, tanto a condução balística quanto a presença dos grupos funcionais fornecem aos nanotubos a capacidade de mediar a transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução^[104], ou seja, as propriedades eletrônicas dos CNT, assim como as mecânicas, podem ser consideravelmente modificadas, para uso em sensores, por meio de um processo de funcionalização através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento^[105,106].

As estruturas quimicamente modificadas podem facilitar a interação e dispersão dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas, ou facilitar a dispersão dos mesmos em solventes orgânicos e inorgânicos^[106,107]. Por exemplo, a incorporação de grupos carboxílicos por meio de tratamento oxidativo em meio a ácidos fortes^[108,109] proporciona maior propriedade hidrofílica, facilitando sua dispersão em água^[110], além de facilitar a funcionalização por outras espécies químicas que substituem ou se ligam mais facilmente a esses grupos carboxílicos, como grupos amino^[111,112], polímeros^[113,114], dentre outros^[115-120].

Enfim, os CNT atendem às características fundamentais para aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que são alta velocidade de transferência

eletrônica, alta área superficial e presença de grupos funcionais que permitem a sua modificação com diversos tipos de compostos ou nanopartículas.

A literatura reporta vários trabalhos envolvendo sensores à base de CNT. O trabalho desenvolvido por Britto, Santhanam e Ajayan (1996) ganha destaque como pioneiro^[121]. No entanto, foi a partir de Musameh *et al.* (2002) que o tema ganhou notoriedade, pois através da modificação da superfície de um ECV com MWCNTs e SWCNTs obtiveram-se sensores amperométricos estáveis, de baixo potencial e altamente sensíveis^[122]. A partir de então, diversos trabalhos têm relatado vantagens da utilização dos CNT no desenvolvimento de sensores, como aumento da intensidade de corrente e da taxa de transferência eletrônica heterogênea, estabilidade mecânica e efeito eletrocatalítico no processo redox de diferentes compostos^[122-125], mostrando que os CNT têm propriedades eletroquímicas iguais ou superiores aos eletrodos de outros materiais^[118,123,126].

Menores potenciais redox seriam explicados devido a uma possível migração do comportamento difusional planar do eletrodo não modificado para um comportamento difusional lamelar no EQM com CNTs, uma vez que o novo eletrodo pode se comportar como um filme lamelar poroso e condutivo^[127-129], ou devido à presença de impurezas metálicas^[129,130]. Assim, eletrodos modificados com CNTs vêm sendo aplicados com sucesso em eletroanálises de diversos compostos, como dopamina^[121,129], NADH^[122], peróxido de hidrogênio^[131], nicotina^[128], nitrito^[132], 6-mercaptopurina^[133] e pesticidas como organofosfato^[20], carbamatos^[21,23] e imidacloprid^[134-136], dentre outros^[118,124].

2.5. Determinação eletroquímica de imidacloprid

Em relação à determinação eletroanalítica do imidacloprid (IM), um neonicotinóide capaz de afetar o sistema nervoso central de insetos e o metabolismo de mamíferos, vários métodos têm sido reportados na literatura envolvendo diferentes sensores e amostras reais^[22,57,69,134-155]. De forma geral, os estudos têm como base a redução irreversível desse analito sobre o ET, sendo que a eletrorredução envolve duas etapas: na primeira o grupo nitro é reduzido a hidroxilamina e na segunda, a uma amina.

Dentre os trabalhos reportados, Navalón *et al.*^[138] estudaram a reação de redução do IM utilizando eletrodo de mercúrio como sensor, a polarografia como técnica analítica e solução tampão Britton-Robinson pH 8,0 como eletrólito suporte, onde observaram dois picos bem definidos nos potenciais de -1,035 V e -1,530 V, respectivamente. No entanto, para desenvolvimento do método utilizaram apenas o primeiro pico como sinal analítico na

determinação do pesticida em formulações comerciais, obtendo um limite de detecção (LD) de 3 ng mL^{-1} .

Guiberteau *et al.*^[139] desenvolveram uma metodologia de determinação do pesticida IM em tampão Britton-Robinson pH 7,2, utilizando eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPHg) e voltametria *stripping* adsortiva, com tempo de acumulação de 50 s no potencial de $-1,05 \text{ V}$ (EGPHg vs. Ag/AgCl-KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$). O método desenvolvido apresentou LD igual a $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para uma faixa de concentração de 2×10^{-8} a $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Quando aplicado para a determinação direta de IM em amostras de água de rio, o valor da resposta de recuperação foi de $104 \pm 3\%$ para uma concentração de $4,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, sem necessidade de etapa de pré-concentração. No entanto, para concentrações mais baixas realizou-se o pré-tratamento das amostras com diclorometano, obtendo-se valores de recuperação de $89 \pm 4\%$ para $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $90 \pm 6\%$ para $8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Esse método alcançou LD semelhante aos obtidos por técnicas cromatográficas.

Em 2005, Guzsvány *et al.*^[140] desenvolveram um método para determinação simultânea de IM e tiametoxam, utilizando um eletrodo de carbono vítreo (ECV) e VC como técnica analítica. O método foi aplicado na investigação desses pesticidas em amostras de batatas pulverizadas com produtos de formulações comerciais, apresentando LD e limite de quantificação (LQ) de IM iguais a $0,0077 \text{ mg cm}^{-3}$ e $0,026 \text{ mg cm}^{-3}$, respectivamente. A acurácia dos resultados foi avaliada por meio de medida de recuperação, que variaram entre 95-102%.

Já em 2008, Guzsvány *et al.*^[141] desenvolveram um método eletroanalítico para determinar IM e acetamiprid, dois inseticidas neonicotinóides, por meio de voltametria de pulso diferencial (VPD), utilizando ECV modificado com filme de bismuto (BiFE) e solução aquosa de tampão Britton-Robinson como eletrólito suporte. Os picos de redução dos pesticidas foram observados em potenciais próximos a $-0,5 \text{ V}$ (BiFE vs. Ag/AgCl/KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$). O melhor sinal foi obtido para o IM em pH 8,0 e para o acetamiprid em pH 3,0. As curvas de calibração foram lineares na faixa de concentração de $2,43\text{-}51,1 \text{ mg cm}^{-3}$ para IM e $2,95\text{-}47,3 \text{ mg cm}^{-3}$ para acetamiprid; os LD foram de $0,73 \text{ mg cm}^{-3}$ e $0,88 \text{ mg cm}^{-3}$ para IM e acetamiprid, respectivamente. O método foi aplicado no monitoramento da degradação fotocatalítica heterogênea ($\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) dos dois compostos. Os dados eletroquímicos foram utilizados para determinar a dinâmica e a taxa de reação, as quais foram validadas com medidas de cromatografia líquida de alta performance acoplada a detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Gen-Di e Xião-Ya^[134] desenvolveram um método para a determinação de IM estudando a redução eletroquímica desse pesticida pela técnica de voltametria de varredura linear (VVL) em meio a uma solução de tampão amoniacoal $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; como sensor, utilizaram um ECV modificado com Azul da Prússia e MWCNT. A metodologia analítica apresentou boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do pesticida para faixa de $1,34 \times 10^{-7}$ a $2,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e alcançou um LD de $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Em 2009, Papp *et al.*^[142] investigaram a resposta voltamétrica do IM sobre três tipos de eletrodos de pasta de carbono (EPC), à base de fosfato de tricresil, óleo de silicone e n-tetradecano. O melhor desempenho analítico, em relação à forma do pico e intensidade do sinal, foi observado para o EPC à base de fosfato de tricresil. A metodologia foi desenvolvida usando VPD e aplicada na determinação de IM em amostras de água de rio e formulações comerciais, apresentando boa precisão para a faixa de concentração de 1,7 a $30 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, em que se obteve desvio padrão relativo de 1,4% entre as medidas.

Majidi *et al.*^[143] desenvolveram um EQM incorporando ftalocianina de cobre (II) (CuPc) numa rede de carbono cerâmico, o qual foi utilizado para determinação de IM em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, usando VPD. O EQM resultante apresentou um deslocamento positivo do E_{pc} e um aumento da I_{pc} em relação ao eletrodo não modificado. Investigou-se a percentagem de CuPc na composição do sensor e as propriedades redox em vários valores de pH, onde a melhor resposta analítica foi obtida em meio neutro (pH 7,0) para um EQM composto de 4% CuPc em relação a quantidade de pó de grafite. A corrente catalítica variou de forma linear em relação a concentração de IM nas faixas de $0,67\text{-}17 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $17\text{-}93 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, apresentando coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,9999 e 0,990, respectivamente. O LD foi de $0,28 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para a faixa de menor concentração. O sensor também apresentou alta seletividade para o IM, pois não sofreu perda do sinal analítico quando analisado na presença de vários pesticidas, avaliados como possíveis interferentes. A metodologia foi empregada na determinação de IM residual em tomateiro cultivado em estufa e em formulação comercial, obtendo resultados consistentes com os obtidos por HPLC.

Guzsvány *et al.*^[69] aplicaram dois sensores à base de bismuto para determinação de inseticidas neonicotinóides, sendo um produzido pela modificação da superfície do ECV com filme de bismuto (BiFE) por meio de eletrodeposição e o outro um EPC à base de fosfato de tricresil modificado em massa com bismuto. A melhor resposta analítica foi obtida para a modificação de EPC com 5% m/m de Bi, permitindo a determinação de IM numa faixa de

concentração de 1,7 a 60 $\mu\text{g cm}^{-3}$, LQ de 1,6 $\mu\text{g cm}^{-3}$ e boa reprodutibilidade do sinal analítico, com DPR de 2,4% entre as medidas. A técnica usada nos estudos foi VPD.

Kumaravel e Chandrasekaran^[22] determinaram IM em tampão Britton-Robinson pH 3,74, usando ECV modificado pela eletrodeposição de prata/Nafion[®] e recoberto com nanopartículas de óxido de titânio (TiO_2) em Nafion[®]. Foram usados três métodos diferentes, VC, VPD e amperometria, obtendo boa atividade eletrocatalítica, LD e LQ iguais a $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para VC; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $8,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para VPD e $9,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para amperometria, respectivamente. A metodologia apresentou boa estabilidade e respostas eletroquímicas reprodutíveis com um DPR de 2,5%. Quando os métodos propostos foram testados com amostra de água artificialmente contaminada, os resultados obtidos apresentaram boa concordância com aqueles obtidos por HPLC. Tal concordância também foi verificada para a determinação de IM em amostra comercial, onde os valores de concentração medidos tiveram uma variação menor que 5% com relação à especificada pelo fabricante.

Ding *et al.*^[48] desenvolveram dois biossensores por meio da imobilização de oligopeptídeos denominados Cys-P1 e Cys-P2 sobre a superfície de um chip de ouro para determinação dos neonicotinóides thiacloprid e imidacloprid, respectivamente. Estes biossensores possibilitaram a detecção rápida e em tempo real das moléculas alvo em meio a soluções tampão HBS-EP (0,01 mol L^{-1} HEPES pH 7,4, 0,15 mol L^{-1} NaCl, 3 mmol L^{-1} EDTA e 0,005% v/v surfactante P20), alcançando um LD de $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para o tiacloprid e de $0,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para o IM.

LIU *et al.* 2013^[144] prepararam um sensor para determinar IM, a partir da modificação de um ECV com negro de acetileno. Utilizando VC como técnica analítica e tampão amoniacoal pH 9,0 como eletrólito de suporte, conseguiram boa correlação linear da corrente de pico de redução com a concentração do pesticida na faixa de $7,0 \times 10^{-7}$ a $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, LD de $2,29 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e respostas de recuperação entre 93,5% e 105,3%.

Lei *et al.*^[145] investigaram o processo de redução do IM utilizando ECV modificado com polycarbazole e com polycarbazole junto com óxido de grafeno quimicamente reduzido (OGQR), utilizando como técnicas de detecção a VC e a VPD. A espessura do polímero depositado foi controlada pelo número de varreduras cíclicas feitas a 100 mV s^{-1} . Ambos eletrodos apresentaram boa atividade eletrocatalítica para redução do IM e a presença do OGQR proporcionou aumento do sinal eletroquímico e da velocidade de transferência eletrônica, aumentando a sensibilidade do sensor. Foi obtido LD e LQ para a molécula alvo com valores

de $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a técnica de VC e de $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,52 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, para a técnica de VPD. O teste de reprodutibilidade na fabricação do sensor à base de policarbazol com OGQR apresentou desvio padrão relativo (DPR) de até 0,6%, reforçando a precisão do método.

Guzsvány *et al.*^[146], utilizando um eletrodo de película de amálgama de prata (Hg(Ag)FE) como sensor, solução aquosa de tampão Britton-Robinson como eletrólito suporte e voltametria de onda quadrada (VOQ) como técnica analítica, desenvolveram uma metodologia rápida e sensível para a caracterização e determinação do inseticida IM. Dois picos de redução foram observados em potenciais negativos (entre -0,8 e -1,5 V) para o intervalo de pH estudado (entre 2,0 e 9,0). No entanto, as medições analíticas foram realizadas com base no primeiro pico, com o meio reacional em pH de 7,0 e numa faixa de concentração de 0,91 a 47,48 $\mu\text{g cm}^{-3}$ do analito. O DPR foi menor que 1% e os valores de LD e LQ foram de 0,27 $\mu\text{g cm}^{-3}$ e 0,91 $\mu\text{g cm}^{-3}$, respectivamente. A aplicabilidade do método desenvolvido foi testada no monitoramento da concentração de IM durante sua degradação fotolítica solar e fotocatalítica na presença de dois catalisadores heterogêneos, TiO_2 e TiO_2 modificado com 1,9% de Fe p/p. Em todos os casos investigados, os resultados foram concordantes com os obtidos pelo método de HPLC-DAD, com desvios abaixo de 3%, confirmando que o métodos desenvolvidos podem ser utilizados para monitorar a degradação do pesticida IM.

Kong *et al.*^[57] desenvolveram um sensor eletroquímico para a determinação de IM à base de membranas de poli(o-fenilenodiamino) (PoFD) molecularmente impressas sobre ECV, modificado com óxido de grafeno reduzido (OGR). As membranas de PoFD foram sintetizadas sobre a superfície OGR por eletropolimerização, utilizando o-fenilenodiamino como monómero funcional. A caracterização eletroquímica do sensor impresso foi realizada em tampão fosfato pH 7,0 por VC e VVL. Com relação ao ECV, o sensor eletroquímico PoFD-OGR apresentou melhor sensibilidade e seletividade, obteve boa estabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade, além de alcançar um LD de $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando a técnica de VVL. A aplicabilidade do sensor foi testada por meio da determinação direta de resíduos de IM em amostras de frutos e os resultados obtidos apresentaram um DPR menor que 5%, demonstrando que o sensor impresso pode ser utilizado como uma ferramenta alternativa para a detecção de IM.

Chen *et al.*^[147] construíram um sensor à base de OGR modificado com o polímero β -ciclodextrin (β -PCD) imobilizado sobre ECV para investigar a redução eletroquímica do IM. Estudos de VC e VPD mostraram que o β -PCD/OGR exibe alta capacidade de reconhecimento

e enriquecimento supramolecular, apresentando excelente resposta eletroquímica em relação ao pesticida IM. O desempenho do sensor em tampão fosfato pH 6,8 revelou que a corrente de pico de redução aumentou de forma linear com a concentração de IM, tanto por VC como por VPD, alcançando LD de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para as respectivas técnicas. A sensibilidade do método foi atribuída principalmente à presença do OGR e β -PCD no sensor, uma vez que o OGR proporciona excelente condutividade e aumento da área superficial do eléctrodo modificado e o β -PCD melhora o reconhecimento das moléculas do IM.

LIU *et al.*^[135] construíram um sensor eletroquímico para IM modificando um ECV com um compósito de MWCNTs com poli(ácido aspártico). Com renovação fácil da superfície, boa reprodutibilidade de fabricação e estabilidade inerente, o sensor obteve resultados satisfatórios para amostras complexas e demonstrou confiabilidade do método proposto, uma vez que os MWCNTs junto com o polímero proporcionaram uma resposta eletroquímica significativamente melhorada, em termos de sensibilidade, exatidão e alcance analítico, apresentando respostas lineares para determinação do IM na faixa de concentração de $1,53 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ a $1,53 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$, com LD de $1,15 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$.

Kashid e Pawar^[148] desenvolveram um método eletroquímico para monitorar a mineralização de IM em meio aquoso, utilizando polarografia de pulso diferencial (PPD). Foi usado um eletrodo gotejante de mercúrio (EGHg) como eletrodo de trabalho e tampão Britton-Robinson pH 8,0 como eletrólito suporte. A curva de calibração para monitoramento do pesticida durante o processo de degradação forneceu um LD de $0,6552 \mu\text{g mL}^{-1}$ e um LQ de $2,184 \mu\text{g mL}^{-1}$ numa faixa linear de trabalho de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ a $12,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. A precisão e a reprodutibilidade do método foram calculadas de acordo com o DPR, que apresentaram valores iguais a 0,61% e 0,72%, respectivamente.

Lezi e Economou^[149] desenvolveram um método eletroanalítico para a determinação de IM e outros 4 pesticidas neonicotinóides (Clothianidin, Thiamethoxam, Nitenpyram e Dinotefuran) separadamente, com base na redução eletroquímica destes compostos em tampão Britton-Robinson, utilizando VPD como técnica analítica e sensores descartáveis impressos contendo uma película de bismuto pulverizado. A metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação dos pesticidas em amostras de água sintética e reais. Os valores dos LQ para a determinação do IM de forma direta foram $0,76 \text{ mg L}^{-1}$ para água destilada, $0,96 \text{ mg L}^{-1}$ para água da torneira, $1,03 \text{ mg L}^{-1}$ em água mineral e $1,33 \text{ mg L}^{-1}$ para água superficial. Efeitos de possíveis interferentes observados nas análises de água mineral e água superficial foram minimizados por meio do procedimento de extração em fase sólida e eluição com metanol,

possibilitando LQ de $0,93 \text{ mg L}^{-1}$ em água mineral e $0,90 \text{ mg L}^{-1}$ em água superficial. As respostas de recuperação de IM nas concentrações de 20 e 50 mg L^{-1} , em água superficial, foram de 105 e 103% com DPR de 5,5 e 4,3%, respectivamente.

Brahim *et al.*^[150], utilizando VOQ como técnica analítica, sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito suporte e o processo de redução eletroquímica do IM sobre eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) como sinal analítico, ocorrido em $-1,21 \text{ V vs.}$ eletrodo de calomelano saturado (ECS), desenvolveram um método sensível para a determinação desse pesticida. A metodologia apresentou uma linearidade da I_{pc} proporcional à concentração de IM na faixa de 30 a $200 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e LD e LQ de $8,60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $28,67 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. A aplicabilidade do método em amostras reais foi testada analisando resíduos do pesticida em suco de ameixa, artificialmente contaminados pela adição de uma solução padrão de IM, e avaliada por DPR das recuperações em três níveis de concentração (50, 75 e $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$), resultando em valores abaixo de 1,5%.

Em 2016, Durović *et al.*^[151] desenvolveram um método cronopotenciométrico para determinação de IM utilizando ECV modificado com filme fino de mercúrio, em meio de tampão Britton-Robinson pH 9,0. O EQM apresentou melhor sensibilidade que o ECV sem modificação, uma vez que proporcionou a eletrorredução do IM em um potencial $0,2 \text{ V (vs. Ag/AgCl, KCl } 3,5 \text{ mol L}^{-1})$ menos negativo e faixa de concentração entre 0,8 a $30,0 \text{ mg L}^{-1}$. O LD e LQ foram $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,51 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente; o DPR foi inferior a 3,73% e a recuperação foi de 97,3 a 98,1%. A seletividade do método foi avaliada analisando o IM em meio de interferentes inorgânicos e herbicidas. A validação foi feita determinando IM em formulações comerciais, sendo que os resultados apresentaram baixo DPR e boa correlação com os valores declarados pelos fabricantes. A metodologia também foi aplicada na quantificação de IM em amostras de água de rio e os resultados apresentaram boa concordância com as análises obtidas por cromatografia líquida com detecção espectrométrica de massas (LC-MS/MS).

Yan *et al.*^[152] modificaram a superfície de um ECV com filme de óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OGRE) por meio da aplicação de um potencial de pulso, e utilizaram-no como sensor eletroquímico para determinação de IM em tampão fosfato pH 7,0 usando voltametria *stripping* adsortiva. O EQM com o filme de OGRE proporcionou um aumento significativo das correntes de pico de redução do IM, deslocou o potencial de pico para um valor menos negativo e apresentou resposta voltamétrica linear com a concentração do pesticida na faixa de $3,0 \times 10^{-8}$ a $1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, LD de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, repetibilidade e

reprodutibilidade com DPR de 4,1% e 4,3%, respectivamente. Também obteve-se boa seletividade, uma vez que a resposta analítica não sofreu alteração significativa de possíveis interferentes mesmo em concentrações superiores a 100 vezes a concentração do analito. O sensor foi testado para investigação de resíduos do pesticida em amostras reais (água de lago e água da torneira), obtendo-se boas respostas de recuperação para três concentrações diferentes em ambas as matrizes, com DPR menores que 5%.

Majidi *et al.*^[137] desenvolveram um sensor por meio da modificação de um eletrodo de carbono cerâmico com líquido iônico 1-alil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([AMIM][BF₄]) e o aplicaram na determinação eletroquímica de IM em produtos agrícolas e formulação comercial. O EQM exibiu boa atividade electrocatalítica para a redução da molécula alvo, devido à alta condutividade iônica do líquido iônico (LI) e quantidade considerável de defeitos de bordas, causados pela formação de nano plaquetas de grafeno durante a deposição do LI na superfície do eletrodo, que proporcionaram maior área superficial ao sensor. A técnica analítica usada foi a VPD e o eletrólito suporte foi uma solução tampão fosfato pH 5,0. A linearidade foi obtida na faixa de $5,0 \times 10^{-8}$ a $7,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de IM e o LD foi de $3,1 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. A seletividade do método foi testada em meio a vários outros pesticidas, em concentrações até 200 vezes maiores que a do IM, que não teve sua determinação prejudicada. A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor apresentaram resultados satisfatórios com DPR de 1,4% e 2,6%, respectivamente; a estabilidade apresentou 98,4% da resposta inicial do sinal analítico do IM após três dias e 95,6% após 20 dias. Quando o método proposto foi aplicado na determinação de IM em amostras reais, os resultados obtidos apresentaram concordância com os obtidos pelo método de HPLC.

Si *et al.*^[153] construíram um EQM recobrando a superfície de um ECV com grafeno dopado com nitrogênio (GDN-N), preparado por método hidrotérmico utilizando vitamina B3 como reagente de dopagem. Este sensor mostrou boa interação entre as folhas GDN-N e as moléculas do IM, o que proporcionou um efeito electrocatalítico para a redução electroquímica do pesticida, caracterizada por maior densidade de corrente e potencial de redução mais positivo, além de melhor resolução do pico de redução. A metodologia utilizada na determinação de IM com GDN-N foi desenvolvida em tampão fosfato pH 5,4 e usando a VDP como técnica analítica. A faixa de concentração linear de trabalho foi de 4 a 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o LD foi de 0,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor, após armazenamento em água por três dias, apresentou uma corrente de 91,7% da obtida inicialmente, mostrando a boa estabilidade do sensor; e o estudo de repetibilidade apresentou DPR de 4,7%.

Urbanová *et al.*^[154] desenvolveram um EQM revestindo a superfície de um ECV com óxido de grafeno por *drop-coating* de uma suspensão aquosa. Quando empregado para detecção dos inseticidas tiametoxam e IM, o sensor eletroquímico deslocou o potencial de pico para valores menos negativo em 300 mV e 150 mV para tiametoxam e IM, respectivamente, com relação ao ECV sem modificação. O sensor proposto apresentou resposta linear na faixa de concentração de 10-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para ambos os analitos com LD de 8,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 7,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para tiametoxam e IM, respectivamente. A seletividade da detecção foi verificada adicionando várias espécies inorgânicas no meio reacional; nenhuma diminuição significativa da resposta analítica foi observada e o DPR ficou em torno de 5%. A aplicabilidade do sensor em amostras reais foi testada com água de rio e mel contaminados de forma intencional, com uma concentração conhecida dos pesticidas, verificando-se taxas de recuperação em torno de 98% para as amostras de água e de 95% para o mel.

Majidi e Ghaderi^[155] apresentaram um sensor eletroquímico para determinação de IM, construído por eletrodeposição potencioestática de nanodendrímeros de Ag (AgNDs) sobre nanofolhas de grafeno (NGs) suportadas em ECV. O efeito sinérgico entre NGs e AgNDs melhorou significativamente a resposta eletroquímica do sensor, possibilitando a determinação eletroquímica do pesticida em meio de tampão fosfato pH 7,0 e usando a técnica de VPD. A faixa linear de concentração foi de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, o LD de $8,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e LQ de $2,71 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O sensor se mostrou estável, tendo uma perda de 8% da resposta inicial após realização de medidas diárias durante duas semanas; preciso, apresentando DPR de 6,12% e 2,78% para as correntes referentes ao primeiro e segundo picos de redução, respectivamente; e seletivo para determinação da molécula alvo, que não teve o sinal afetado mesmo quando investigado em meio a outros pesticidas, em concentrações dez vezes maiores. A aplicabilidade do método foi testada em amostras reais, formulações comerciais e em pepinos cultivados em casa de vegetação; as respostas de recuperação variaram de 92,5% a 107,5%, sendo que os resultados foram concordantes com os obtidos pelo método analítico padrão de HPLC.

No que diz respeito ao uso dos CNT para a determinação eletroquímica do IM, há poucos relatos e muito apresentam complexas etapas de desenvolvimento, o que dificulta sua implementação em análises de rotina. Como exemplo, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Zhao *et al.*^[136], que construíram um sensor para IM à base de MWCNT modificado com grafeno funcionalizado com o líquido iônico (1-(*a*-methyl acrylate)-3-vinylimidazolium bromide). O sensor eletroquímico resultante exibiu boa seletividade e reprodutibilidade; foi

obtido uma faixa linear de 0,2 a 24 μM e limite de detecção de 0,08 μM . Quando aplicado em amostras reais, a recuperação para os padrões adicionados foi de 94-107%.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Desenvolver uma metodologia de determinação de imidacloprid usando eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxílicos (MWCNT-*f*), visando obter um sensor eletroquímico estável, reprodutível e com características analíticas adequadas para aplicação na determinação desse inseticida em amostras de águas naturais.

3.2. Específicos

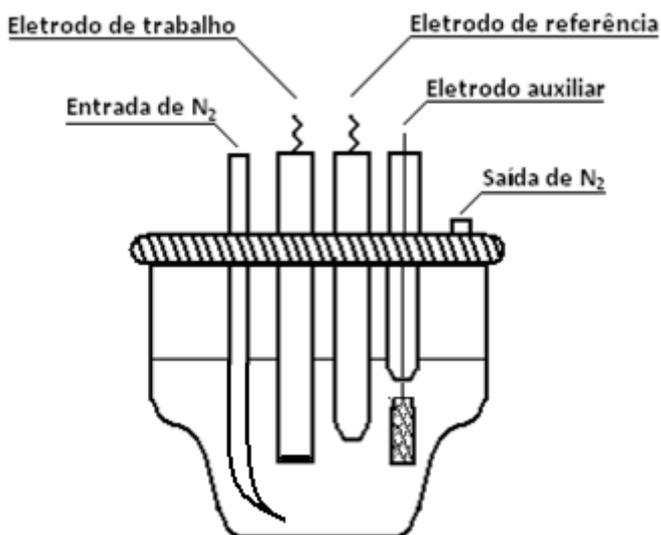
- Preparar e caracterizar o EQM com MWCNT-*f*;
- Verificar a atividade eletrocatalítica do EQM/MWCNT-*f* quanto à redução eletroquímica de imidacloprid;
- Determinar parâmetros operacionais e voltamétricos ótimos de análise do imidacloprid;
- Determinar os valores dos limites de detecção e de quantificação;
- Determinar a concentração de imidacloprid em uma solução sintética deste inseticida;
- Aplicar o método de análise na determinação de imidacloprid em águas naturais.

4. METODOLOGIA

4.1. Equipamentos

As medidas foram realizadas utilizando-se um sistema eletroquímico composto de um Potenciostato/Galvanostato modelo μ Autolab III, Metrohm Pensalab, conectado a uma célula eletroquímica convencional (5 mL) composta por três eletrodos, sendo um ECV (3 mm de diâmetro) modificado com MWCNT-*f* como dispositivo de trabalho, um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl, KCl_{sat}) como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como auxiliar (Figura 6); . As análises do MWCNT-*f* por FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro modelo IRAffinity, Shimadzu, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As imagens morfológicas foram feitas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio FESEM, FEG-Quanta-450 (FEI), na Universidade Federal do Ceará.

Figura 6 – Representação esquemática da célula eletroquímica



Fonte: autoria própria

4.2. Reagentes e soluções

Para o desenvolvimento da metodologia analítica, todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e todas as soluções foram preparadas com água purificada (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), a partir da dissolução de uma quantidade adequada do reagente sem prévia purificação. Para o desenvolvimento da metodologia utilizou-se um reagente padrão de IM,

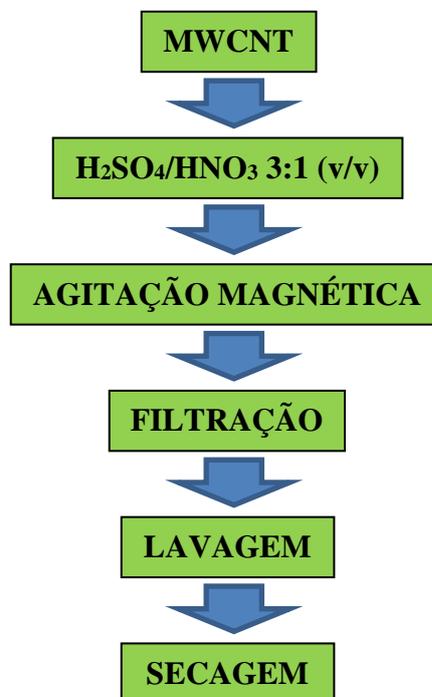
marca Chem Service, com 99,5% de pureza; MWCNT com aproximadamente 10 nm de diâmetro, 1,5 μm de comprimento e pureza de 95% adquiridos da DropSens; álcool etílico com grau de pureza superior a 99,9%, ácido sulfúrico 95-99% e ácido nítrico 65% obtidos da Vetec; e cloreto de potássio 99,5% adquirido da Merck.

4.3. Procedimento experimental

4.3.1. Funcionalização dos MWCNT

Os MWCNT foram submetidos a um tratamento oxidativo no intuito de promover a sua funcionalização com grupos carboxílicos. A técnica utilizada para tal fim consistiu na adaptação do método utilizado por Moraes *et al.*^[156], de acordo com a Figura 7, em que 50 mg de MWCNT, sem nenhum pré-tratamento, foram adicionados a 40 mL de uma solução concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 3:1 (v/v). O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 12 h a temperatura ambiente, para obtenção de uma suspensão homogênea. Em seguida, foi filtrado através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm (Millipore). Os MWCNT-*f* resultantes foram lavados continuamente com água deionizada até o pH da água de lavagem ficar neutro e depois foram secos por 12 h numa estufa de secagem convencional a 65 °C.

Figura 7 – Fluxograma das etapas de funcionalização dos MWCNT



4.3.2. *Preparação e caracterização dos eletrodos quimicamente modificados*

Antes de qualquer modificação da superfície, o eletrodo de disco de carbono vítreo (ECV) foi polido com alumina (0,05 μm) e, após lavagem com água deionizada, o eletrodo foi imerso em um banho ultrasônico com água por 10 minutos e novamente lavado com água deionizada antes de ser utilizado. Após o procedimento de limpeza, os MWCNT e os MWCNT-*f* foram depositados sobre a superfície do ECV pela técnica de *drop-coating*, que consistiu em adicionar 18 μL de uma suspensão alcóolica com concentração de 1,0 mg/mL desse material à superfície do ECV e deixar o solvente evaporar à temperatura e atmosfera ambientes. Posteriormente foram feitas ciclagens sucessivas de potencial usando os eletrodos modificados resultantes, em solução 0,10 mol L⁻¹ de KCl, entre -1,2 e 1,0 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}, a uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ até o perfil voltamétrico permanecesse constante.

A caracterização eletroquímica dos EQMs foi realizada a partir da comparação dos perfis voltamétricos dos eletrodos de carbono vítreo sem modificação e modificado com MWCNT e com MWCNT-*f* em eletrólito suporte de KCl 0,10 mol L⁻¹, desaerado durante 15 minutos. Os voltamogramas foram obtidos na velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹. Já a caracterização dos materiais modificadores foi feita por meio de análise visual comparativa das imagens MEV obtidas em diferentes níveis de magnificação e pelos espectros de FTIR. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente.

4.3.3. *Comportamento redox de imidacloprid*

Para avaliar a atividade catalítica do EQM, inicialmente foi verificado o comportamento redox do IM (9,8 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) sobre o ECV, ECV/MWCNT e ECV/MWCNT-*f*, em KCl 0,10 mol L⁻¹ e pH 7,0, por meio de VC a $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Posteriormente, o comportamento voltamétrico do IM sobre o ECV/MWCNT-*f* foi verificado em eletrólito suporte de KCl 0,10 mol L⁻¹, em diferentes valores de pH (3,0, 4,0, 5,0, 7,0, 8,0 e 9,0), ajustados pela adição de HCl ou KOH. Após otimizar o pH de trabalho, fez-se o estudo de velocidade de varredura ($v = 10, 25, 50, 100$ e 200 mV s^{-1}). Vale ressaltar que todos os experimentos foram realizados com soluções previamente desaeradas com gás nitrogênio durante 15 minutos.

4.3.4. *Metodologia analítica e figuras de mérito*

Todos os parâmetros utilizados na determinação do IM foram adequadamente otimizados, pois seus valores exercem influência considerável sobre a sensibilidade das

medições voltamétricas^[157,158], levando-se em consideração o valor máximo da corrente de pico e a largura do pico a meia altura.

A determinação voltamétrica de IM foi realizada por meio de adições sucessivas de uma solução $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do analito na célula eletroquímica. Para cada adição, foi registrada uma varredura de potencial e o conjunto de curvas voltamétricas forneceu os dados de corrente para o levantamento da curva analítica. Para todos os experimentos, antes de iniciar as medidas, as soluções foram desaeradas com nitrogênio durante 15 minutos e após cada adição do analito o borbulhamento foi por 3 minutos, para promover a agitação do meio e renovar a superfície do eletrodo por remoção de produtos adsorvidos. A velocidade de varredura de potencial utilizada foi de 50 mV s⁻¹ e antes de iniciar cada experimento analítico um novo sensor era construído e submetido a 6 ciclos voltamétricos no intervalo de -0,6 a -1,1 V para estabilização da linha de base do branco (eletrólito suporte).

Para a construção da curva analítica, o volume final da solução, após cada incremento do analito, foi corrigido e usado para determinar a concentração final do IM; e os valores de corrente de pico foram obtidos por meio da média aritmética (\bar{x}) referente a três medidas realizadas para cada concentração.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), foram obtidas por meio da relação entre os desvios padrão (DP) dos interceptos (a) e a \bar{x} das inclinações (b) das curvas analíticas^[159], conforme indicado nas seguintes equações.

$$LD = 3 \times \frac{DP_a}{\bar{x}_b} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{DP_a}{\bar{x}_b} \quad (2)$$

Para avaliar a exatidão da metodologia desenvolvida, as análises de recuperação de IM foram feitas em amostras de água natural, simulando uma contaminação. A porcentagem de recuperação (%R) foi obtida pelo método de interpolação na curva analítica, realizado em triplicata, e utilizando-se a Equação 3, sendo [IM]_{Recuperada} e [IM]_{Adicionada} os valores das concentrações recuperadas e adicionadas de IM, respectivamente.

$$\%R = 100 \times \frac{[IM]_{Recuperada}}{[IM]_{Adicionada}} \quad (3)$$

A precisão da metodologia foi avaliada pelo desvio-padrão relativo (DPR) obtido com diferentes concentrações de IM, e calculados aplicando-se a Equação 4.

$$\%DPR = \left(\frac{DP}{\bar{x}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde DP é o desvio padrão da média dos valores de corrente de pico obtidos em uma concentração conhecida e \bar{x} é a média dos valores da corrente de pico medidas.

A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor foram calculadas como sendo o DPR da \bar{x} das correntes de pico, referentes a três medidas, obtidas em meio a uma solução padrão de concentração igual a $1,77 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sendo a repetibilidade avaliada utilizando um único sensor e a reprodutibilidade utilizando três réplicas do ECV/MWCNT-*f*, preparadas nas mesmas condições.

4.3.5. Aplicação da metodologia

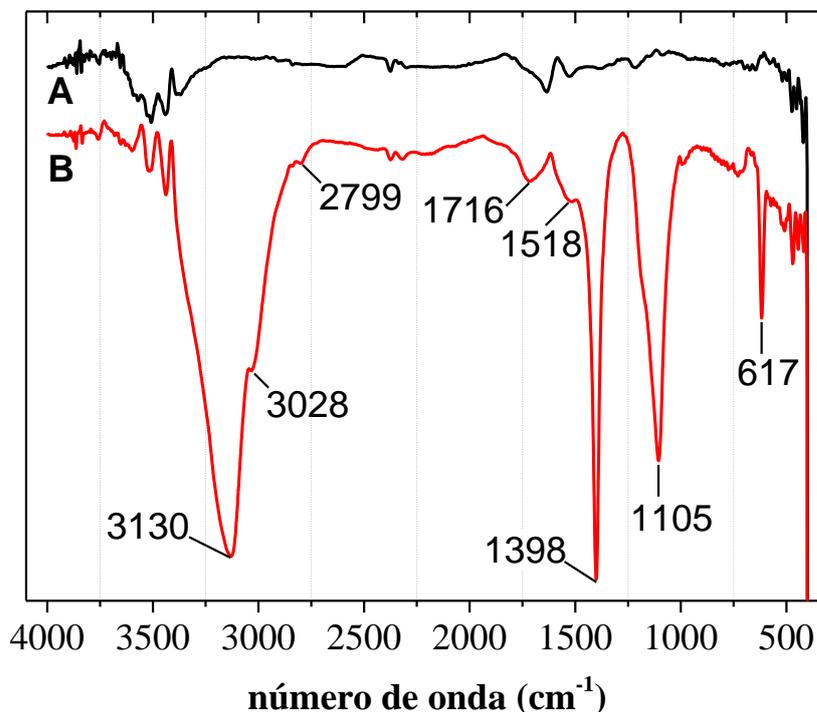
A aplicabilidade da metodologia em amostra real foi avaliada usando uma amostra coletada no Rio do Carmo, área rural que sofre influência de atividades agrícolas, como o cultivo de melão, feijão e milho, localizado entre as cidades de Mossoró e Areia Branca, estado do Rio Grande do Norte. Antes das análises, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo para remover o material particulado e mantidas sob refrigeração. Estas amostras foram utilizadas sem diluição e artificialmente contaminada com o IM, simulando a análise de uma água natural contaminada por este pesticida. Todos os experimentos voltamétricos foram realizados sem pré-tratamento das amostras e as medidas de recuperação foram realizadas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da etapa de funcionalização

Para confirmar que o processo de funcionalização ocorreu, os espectros de infravermelho (Figura 8) dos pós do MWCNT (a) e MWCNT-*f* (b) foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Deve-se notar que existem diferenças significativas entre os espectros das amostras de MWCNT antes e depois do tratamento com ácido. A Figura 8 (b) mostra os picos característicos das vibração de estiramento nos MWCNT-*f* a 3130 cm^{-1} (OH), 3038 e 2825 cm^{-1} (CH), 1689 cm^{-1} , 1538 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} relacionados a C=O, -COO- e -COOH, respectivamente, e 1105 (C-O). Os grupos funcionais hidroxila, carboxila e carbonila proporcionam um grande número de locais de adsorção química e assim podem aumentar a capacidade de adsorção de MWCNT-*f*. O pico a 617 cm^{-1} (C=C) pode estar relacionado à estrutura do grafeno no CNT, que possui carbonos com hibridização sp^2 . De fato, essas observações sugerem que a funcionalização da MWCNT foi bem-sucedida^[160,161].

Figura 8 – Espectros de FTIR das amostras de pó (A) MWCNT e (B) MWCNT-*f*

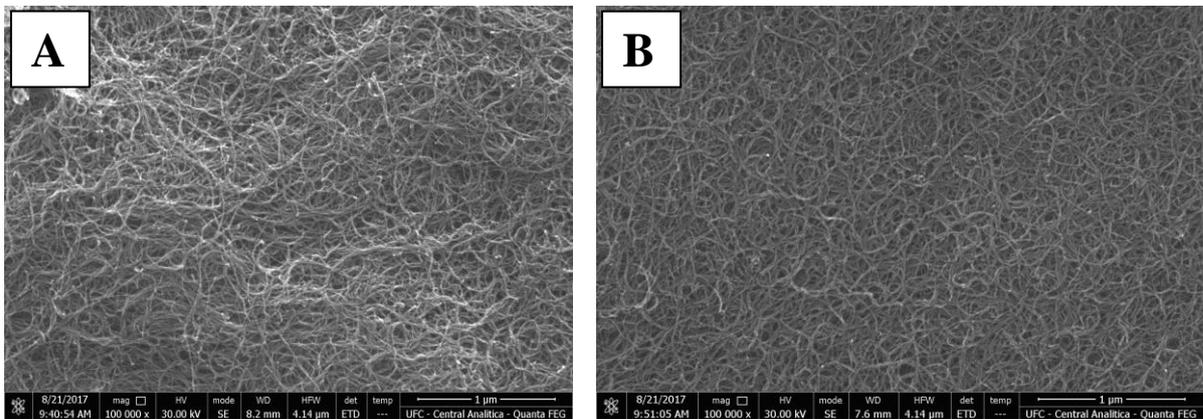


5.2. Caracterização dos eletrodos quimicamente modificados

5.2.1 Caracterização morfológica

A Figura 9 exibe as micrografias MEV do ECV modificado por MWCNT e MWCNT-*f*. A morfologia característica do MWCNT foi observada antes e após a funcionalização^[162-164]. Na Figura 9a pode ser observado uma distribuição desigual dos MWCNT, com formação de alguns aglomerados no ECV, enquanto a imagem do ECV/MWCNT-*f* (Figura 9b) apresenta distribuição mais homogênea, nanotubos com menores comprimentos e menor grau de emaranhamento, o que foi atribuído à funcionalização dos MWCNT^[108,110,157]. A modificação química da estrutura dos MWCNT, através do tratamento oxidativo em ácidos fortes, promoveu a incorporação de grupos carboxílicos e outros grupos funcionais relacionados na superfície dos nanomateriais, aumentando sua solubilidade e facilitando sua dispersão no solvente. Khani e Moradi^[165] estudaram a influência da oxidação superficial na estrutura morfológica e cristalográfica de MWCNT usando diferentes oxidantes e descobriram que, após o tratamento com ácidos, uma clara mudança ocorreu no diâmetro do MWCNT, que foi reduzido, e na rugosidade da superfície ao longo das paredes dos tubos. Portanto, o menor grau de agregação em GCE/MWCNT-*f* foi atribuído não apenas aos grupos carboxila, mas também à diminuição do comprimento dos nanotubos.^[108,110,157,162-164]

Figura 9 – Imagens MEV de (A) GCE/WCNT e (B) GCE/MWCNT-*f*



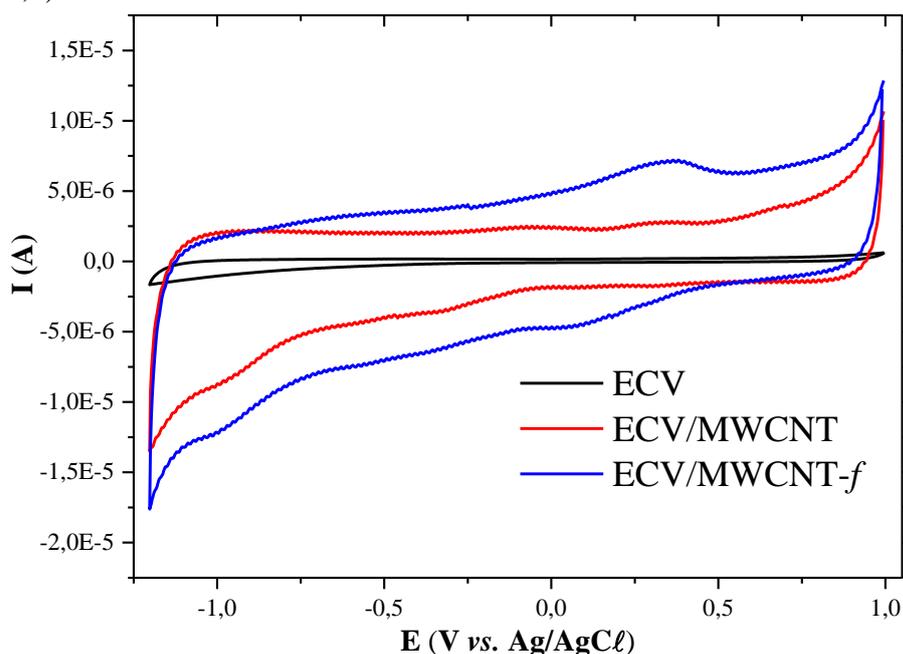
5.2.2 Caracterização eletroquímica

A funcionalização química dos CNT em meio ácido oxidante, além de facilitar a sua solubilidade e dispersabilidade no meio reacional, auxiliando na preparação de soluções mais homogêneas, pode manifestar um caráter mais eletrocatalítico e condutor nos CNT, que podem ser analisados via caracterização eletroquímica da etapa de funcionalização. Assim, o

comportamento eletroquímico dos ECV/MWCNT-*f* em relação ao ECV/MWCNT e ao ECV sem qualquer modificação foi caracterizado por voltametria cíclica.

Antes do estudo voltamétrico, observou-se que a superfície do ECV inicialmente brilhante tornou-se opaca com o processo de modificação, o qual foi confirmado pelos voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV, ECV/MWCNT e ECV/MWCNT-*f* em meio de KCl 0,10 mol L⁻¹ e pH neutro, na velocidade de varredura de potencial de 25 mV s⁻¹ (Figura 10). Comparando os voltamogramas, observou-se um aumento de corrente após as modificações do ECV, o que está relacionado com o aumento da área superficial dos eletrodos modificados. A funcionalização promoveu um aumento da área superficial dos CNT, pois gerou um aumento da área dos planos de borda disponíveis, que são as regiões mais eletroativas dos CNT, devido à alta população de grupos funcionais, o que refletiu diretamente no aumento da rugosidade e da área do eletrodo.

Figura 10 – Voltamogramas cíclicos do ECV (cor preta), ECV/MWCNT (cor vermelha) e do ECV/MWCNT-*f* (cor azul) a 25 mV s⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl como eletrólito suporte (pH = 7,0)

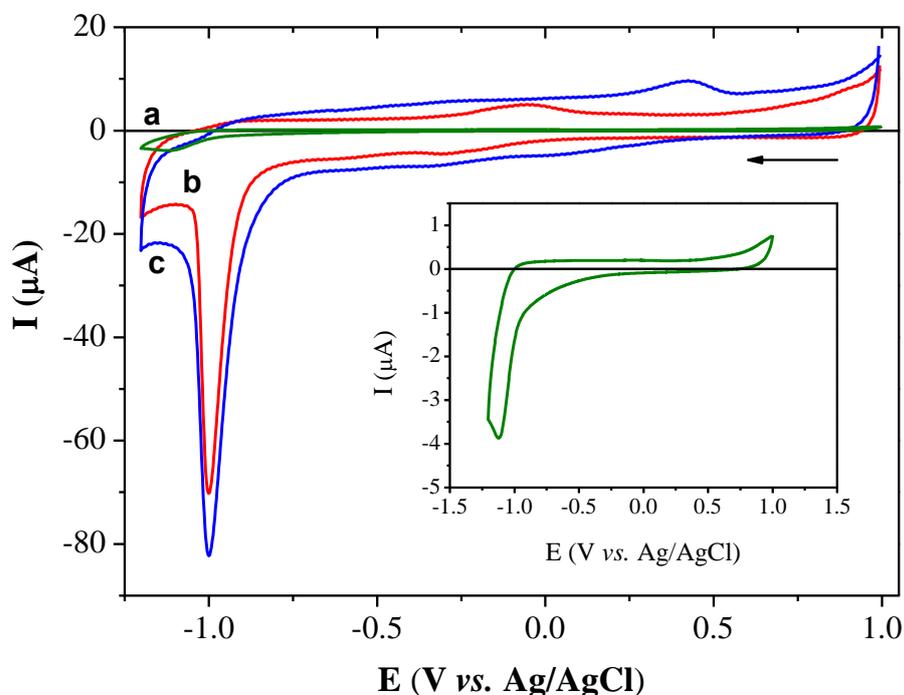


5.3 Estudo do comportamento eletroquímico do pesticida IM

O comportamento eletroquímico de IM foi avaliado sobre o ECV antes da modificação (Figura 11, voltamograma a; resultado amplificado na inserção); observa-se que o pico eletroanalítico do IM ($9,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em -1,12 V foi pequeno, largo e inadequado para

detecção de baixas concentrações deste analito. Este processo catódico é derivado da redução irreversível do grupo nitro.^[136,142,147] No entanto, após imobilização de MWCNT (curva 11b) e MWCNT-*f* (curva 11c) na superfície do ECV, um pico de redução mais estreito e significativamente maior (46,4 vezes para ECV/MWCNT e 51,6 para ECV/MWCNT-*f* quando comparado com a resposta do ECV) foi observado em -0,98 V. Além disso, o potencial de pico foi menos negativo (cerca de 140 mV). Para ambos os casos, tais efeitos foram relacionados com o aumento da rugosidade e área de superfície ativa, mas no ECV/MWCNT-*f* esses fenômenos foram ainda mais evidentes, possivelmente devido às contribuições dos grupos carboxílicos distribuídos nos planos basal e de borda do MWCNT-*f* e à melhoria da atividade eletrocatalítica e da cinética de transferência de carga dos eventos redox na superfície do eletrodo de trabalho. Além disso, a funcionalização dos CNT também melhora sua solubilidade e dispersibilidade no solvente, permitindo obter modificações reproduzíveis do dispositivo de trabalho. Assim, o ECV/MWCNT-*f* foi empregado nos estudos subsequentes.

Figura 11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM sobre (a) ECV, (b) ECV/MWCNT e (c) ECV/MWCNT-*f* a 25 mV s^{-1} em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KCl como eletrólito suporte (pH = 7,0). Inserção: Voltamograma cíclico amplificado para $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM sobre ECV



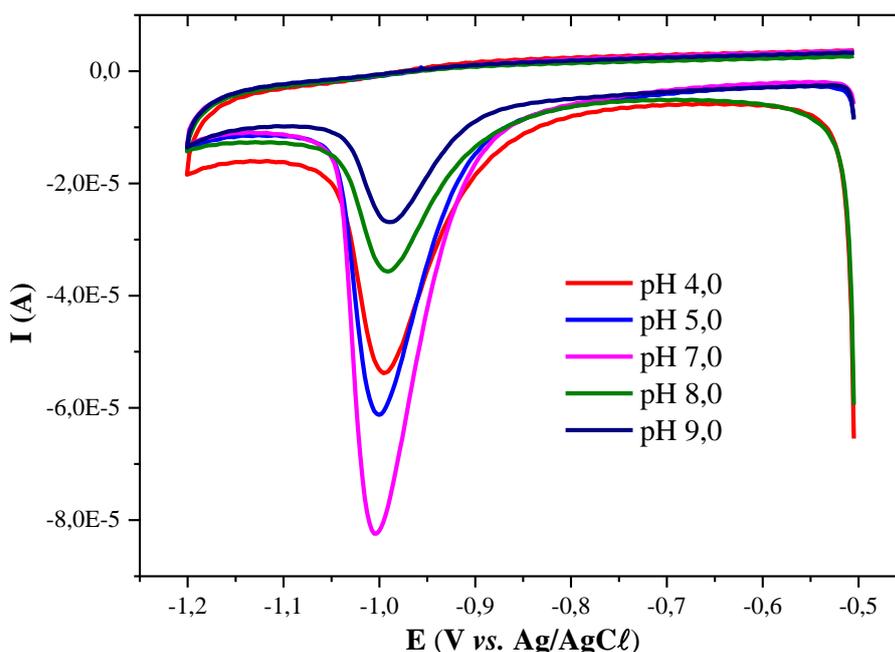
Alguns trabalhos, realizados em condições experimentais diferentes das utilizadas nesse, relatam a ocorrência de dois processos redox para a molécula do IM.^[138,149] No entanto, nessas condições de trabalho observou-se a ocorrência de um único pico nos diferentes sensores, que, como mencionado anteriormente, é atribuído à redução irreversível do grupo nitro presente na molécula do analito para a hidroxilamina correspondente.

5.4 Efeito do pH no comportamento eletroquímico da molécula de IM

Após conhecimento do potencial no qual ocorre o processo de redução da molécula em análise, foi avaliado a influência da variação do pH (faixa de 4,0 a 9,0) no comportamento eletroquímico do IM ($9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, como eletrólito suporte, sobre a superfície do ECV/MWCNT-*f*, usando voltametria cíclica, no intervalo de potencial de -0,5 a -1,2 V (Figura 12). Na Figura 12 observa-se que o potencial de pico (E_p) sofreu deslocamentos não significativos e não lineares em direção a regiões mais negativas, mas que a corrente de pico (I_p) foi fortemente afetada. Os valores de I_p aumentaram consideravelmente quando o pH variou de 4,0 a 7,0, mas diminuiu em pH mais alto devido a provável hidrólise do grupo funcional nitroguanidina do IM em meio alcalino.^[166]

Assim, o pH 7,0 foi selecionado para a realização dos demais estudos por apresentar excelente resposta, com corrente de pico mais intensa, possibilitando maior sensibilidade para o método, e boa resolução, reduzindo possíveis interferências, além do pH 7,0 ser próximo do valor de pH encontrado geralmente nos corpos aquáticos.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos de $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, em diferentes valores de pH, sobre o ECV/MWCNT-*f*, na $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$



5.5 Estudo de velocidade de varredura de potencial

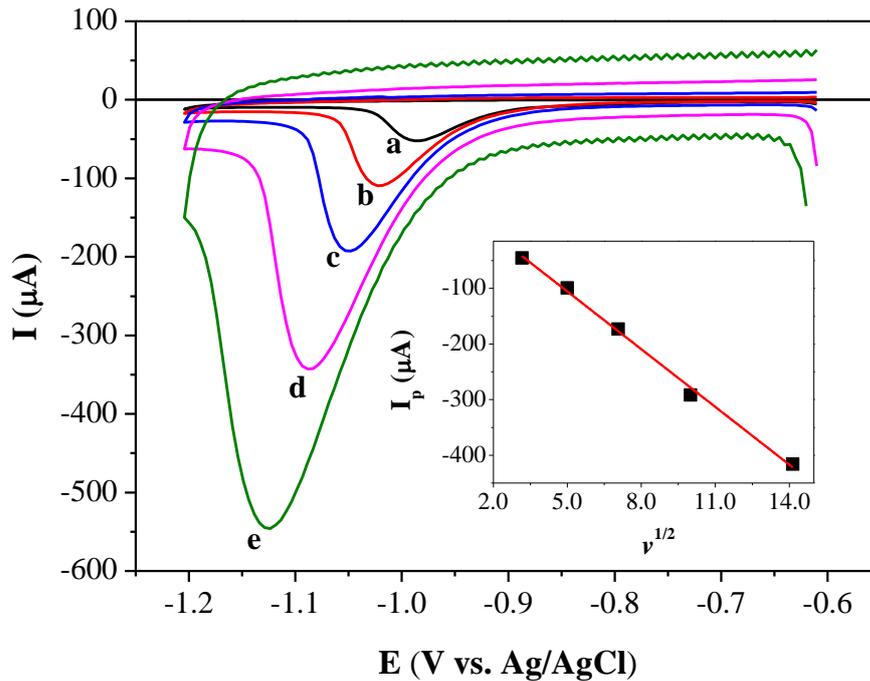
Para avaliar o grau de reversibilidade e a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície do eletrodo, a resposta do sensor foi avaliada em função da variação da velocidade de varredura de potencial ($v = 10, 25, 50, 100$ e 200 mV s^{-1}). Como pode ser visto na Figura 13, o aumento da velocidade de varredura provocou deslocamentos dos valores de E_p para valores mais negativos, que é um comportamento característico de processos redox irreversíveis.^[167] De acordo com a teoria de Laviron,^[168] a relação entre E_p e v é descrita pela seguinte Equação 5:

$$E_p(V) = E^o + (2.303RT|\alpha nF) \log(RTk_s|\alpha nF) + (2.303RT|\alpha nF) \log v \quad (5)$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga, k_s é a constante de velocidade heterogênea da reação, n é o número de elétrons transferidos, R é a constante dos gases, F é a constante de Faraday e T é a temperatura absoluta. O valor teórico αn , 0,553, foi calculado a partir da inclinação de E_p vs. $\log v$. Considerando $\alpha = 0,5$, um valor típico para transferência de elétrons envolvendo compostos orgânicos,^[169] pode-se concluir que a reação de redução de IM em ECV/MWCNT-*f* envolveu a transferência de um elétron na etapa determinante da velocidade. Esse resultado corroborou o relatado por Majidi, Baj e Bamorowat,^[137] que utilizaram um

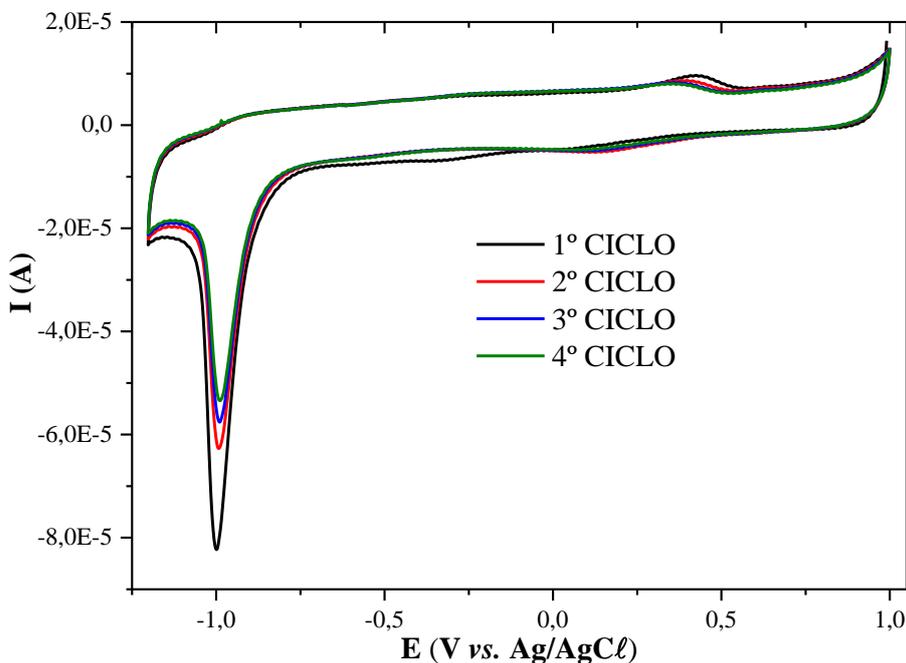
eletrodo de carbono-cerâmico modificado por líquido iônico para a determinação de IM em produtos agrícolas. Uma relação linear entre I_p e $v^{1/2}$ (inserção na Figura 13; $R^2 = 0,998$) também foi observada, o que indicou um processo controlado por difusão para a redução do IM sobre ECV/MWCNT-*f*.

Figura 13 – Voltamogramas cíclicos de $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (pH = 7,0), sobre ECV/MWCNT-*f*, para diferentes velocidades de varredura (a) 10 mV s^{-1} , (b) 25 mV s^{-1} , (c) 50 mV s^{-1} , (d) 100 mV s^{-1} e (e) 200 mV s^{-1}



Adicionalmente, a ciclagem sucessiva de potencial na presença do pesticida causou uma diminuição da corrente de pico de redução do IM a partir do segundo voltamograma cíclico, indicando acúmulo de produtos na superfície do eletrodo (Figura 14). No entanto, testes adicionais mostraram que a agitação feita através do borbulhamento de gás nitrogênio durante 3 minutos entre cada medida é suficiente para renovar a superfície do eletrodo, removendo os produtos e, assim, obtendo uma reprodutibilidade adequada nas respostas voltamétricas.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos sucessivos de $9,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de IM sobre o ECV/MWCNT-*f*. Condições de análise: eletrólito suporte de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, pH 7,0



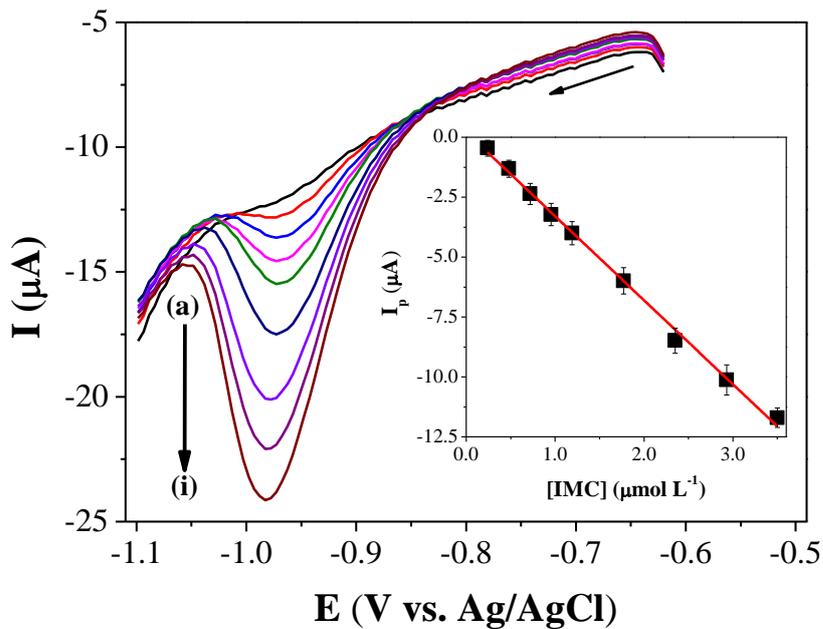
Para a realização das demais medidas e desenvolvimento da metodologia de análise utilizou-se a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (curva “c” da Figura 13), que apresentou um pico com boa resolução, baixa corrente capacitiva e baixa quantidade de ruído, já bastante perceptível para velocidades superiores, podendo vir a comprometer a resposta analítica.

5.6 Curva analítica e figuras de mérito

Os parâmetros acima mencionados foram empregados para construir as curvas analíticas utilizando o processo de redução do IM em meio de KCl, para avaliar a sensibilidade da metodologia proposta, bem como para a aplicação do método em amostras de água natural. Assim, as curvas analíticas foram obtidas a partir de adições sucessivas da solução estoque de IM na célula eletroquímica contendo 5 mL de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; e como pico analítico foi usado o pico de redução observado em torno de $-0,97 \text{ V}$, obtido sobre o ECV/MWCNT-*f*. Foram construídas três curvas analíticas e os resultados mostrados na Figura 15 representam uma média dos valores obtidos. Como pode ser observado, existe uma relação linear entre as I_{pc} e as concentrações de IM, representada pela seguinte equação:

$$I_p(A) = 2,14 \times 10^{-7} (\pm 5,9506 \times 10^{-8}) - 3,5089 (\pm 0,1358) [IM] \quad (6)$$

Figura 15 – Voltamogramas de diferentes concentrações de IM: (a) $2,40 \times 10^{-7}$, (b) $4,78 \times 10^{-7}$, (c) $7,16 \times 10^{-7}$, (d) $9,52 \times 10^{-7}$, (e) $1,19 \times 10^{-6}$, (f) $1,77 \times 10^{-6}$, (g) $2,35 \times 10^{-6}$, (h) $2,93 \times 10^{-6}$ e (i) $3,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, pH 7,0, sobre o ECV/MWCNT-*f*, na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A inserção refere-se à curva analítica correspondente a média ($n = 3$)



A linearidade da resposta foi obtida na faixa de concentração de $2,40 \times 10^{-7}$ a $3,50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, apresentando alta correlação entre os pontos ($r^2 = 0,9968$) e baixa dispersão entre os valores medidos. Os valores de LD e LQ foram calculados como sendo $4,15 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.^[170] Esses resultados se comparam favoravelmente com a maioria dos relatados na literatura^[134,135,137,140,142,143,147,151,156] (Tabela 2), utilizando diferentes técnicas eletroquímicas e sensores mais complexos na maioria dos estudos, e confirmam a sensibilidade da metodologia proposta.

Tabela 2 – Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de IM reportados na literatura

Eletrodo	Faixa de concentração	LD	LQ	Referência
ECV/MWCNT- <i>f</i>	0,24 – 3,50 μM	0,415 μM	1,38 μM	Este trabalho
nAg _n /nTiO ₂ _n /ECV	1 – 7 μM	0,63 μM	2,1 μM	[22]
ECV	10,9 – 1956 μM	30,11 μM	101,6 μM	[140]

A presença de erros aleatórios foi investigada por meio de um teste de significância, a fim de avaliar se a diferença entre a interseção obtida nessas curvas analíticas e os valores padrão se originou de erro aleatório.^[171] O teste t de student foi utilizado de acordo com:

$$t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{n}}{DP} \quad (7)$$

onde \bar{x} é a média dos valores de interseção obtidos, μ é o valor padrão esperado no caso de a intercepção ser zero, n é o número de determinações e DP é o desvio padrão das interseções atuais. O valor de t calculado foi de 6,229, sendo inferior ao valor crítico ($t_{\text{crítico}} = 6,965$) com um nível de confiança de 99%, indicando que não houve diferenças consideráveis entre o valor médio calculado e o valor teórico, o que é indicativo de que a interseção foi pouco afetada por erros aleatórios.

O intervalo de confiança (IC) para interceptação e declive foi calculado de acordo com a Equação (8):

$$IC = \overline{[IM]} \pm (t_{n-1}) \frac{DP}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

onde $\overline{[IM]}$ é a concentração do IM, t_{n-1} é o valor t calculado e os outros símbolos são semelhantes aos usados no teste t . Estas análises também foram realizadas com um nível de confiança de 99% e os valores calculados encontram-se representados na Equação (6).

Outros dois parâmetros importantes analisados no presente estudo foram a repetibilidade e a reprodutibilidade das respostas voltamétricas, que foram avaliadas em três soluções diferentes contendo $1,77 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de IM. Os valores de DPR obtidos para $n = 3$ foram 1,08% (um único sensor) e 6,79% (três réplicas do sensor) para a repetibilidade e a reprodutibilidade, respectivamente, e atendem aos critérios de avaliação dos métodos de análise, para as baixas concentrações utilizadas neste trabalho.^[172]

Os valores obtidos de repetibilidade e reprodutibilidade das medidas analíticas mostraram boa precisão do procedimento eletroanalítico e a viabilidade do sensor ECV/MWCNT-*f* para aplicação na detecção e quantificação de resíduos do IM em amostras complexas como águas naturais.

5.7 Aplicação da metodologia eletroanalítica para amostra de água natural

O método analítico apresentado acima foi aplicado para uma amostra de água natural coletada em um rio no estado do Rio Grande do Norte, de acordo com o procedimento descrito na metodologia. O local de coleta foi selecionado devido localizar-se próximo às áreas de cultivo de melão, que influem diretamente nos cursos d'água. A amostra foi filtrada e utilizada sem nenhum tratamento adicional.

A fim de quantificar pequenos efeitos de interferência por parte dos componentes da matriz, a amostra de água do rio foi artificialmente contaminada com volumes de solução-padrão do analito ($1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), uma vez que não foi detectado IM nesta amostra. As medidas foram realizadas em triplicata e a I_{pc} expressa pela média das medidas. As porcentagens de recuperação foram obtidas utilizando a Equação 6, apresentando valores de recuperação que variou entre 90-95%. Assim, o método apresentado nesse estudo mostrou-se adequado para quantificação de IM em amostras de águas naturais, sem qualquer etapa de extração prévia.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho contemplou o desenvolvimento de uma metodologia simples para determinação eletroquímica do pesticida IM em águas naturais, utilizando EQM com MWCNT-*f*. Os MWCNT e MWCNT-*f* presentes nos sensores contribuíram de forma positiva para a cinética de transferência eletrônica, permitindo aumento da área superficial, o aumento na intensidade do processo de redução do IM e a sensibilidade do método proposto.

A sensibilidade alcançada com o sensor de ECV/MWCNT-*f* permitiu quantificar o IM em água de rio na faixa de $2,40 \times 10^{-7}$ a $3,50 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, atingindo baixos valores de LD e LQ ($4,15 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e $1,38 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente). O método eletroanalítico desenvolvido apresentou precisão entre as medidas (DPR próximos de 1,0% para medidas de repetibilidade e abaixo de 7,0% para reprodutibilidade) e boa exatidão (%R variando de 9,0-95% em amostras reais intencionalmente contaminadas).

Deste modo, o sensor ECV/MWCNT-*f* pode ser uma ferramenta promissora para a análise e monitoramento de IM em matrizes ambientais complexas como água de rio.

REFERÊNCIAS

- [1] SEIBER, J. N. e KLEINSCHMIDT, L. A., Contributions of pesticide residue chemistry to improving food and environmental safety: past and present accomplishments and future challenges, **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, p. 7536–7543, 2011.
- [2] MOSTAFALOU, S. e ABDOLLAHI, M. Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives, **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, v. 268, p. 157–177, 2013.
- [3] ARMBRUST, K.; BURNS, M.; CROSSAN, A. N.; FISCHHOFF, D. A.; HAMMOND, L. E.; JOHNSTON, J. J.; KENNEDY, I.; ROSE, M. T.; SEIBER, J. N. e SOLOMON, K. Perspectives on communicating risks of chemicals, **J. Agric. Food Chem.**, v. 61, p. 4676–4691, 2013.
- [4] OCHOA-ACUÑA, HUGO; FRANKENBERGER, JANE; HAHN, LEIGHANNE e CARBAJO, CRISTINA. Drinking-water herbicide exposure in Indiana and prevalence of small-for-gestational-age and preterm delivery. **Environmental Health Perspectives**, v. 117 (10), p. 1619–1624, 2009.
- [5] KARMAUS, WILFRIED e WOLF, NICOLA. Reduced birthweight and length in the offspring of females exposed to PCDFs, PCP, and lindane. **Environmental Health Perspectives**, v. 103 (12), p. 1120–1125, 1995.
- [6] BURDORF, A.; BRAND, T.; JADDOE V. W.; HOFMAN, A.; MACKENBACH, J. P. e STEEGERS, E. A. The effects of work-related maternal risk factors on time to pregnancy, preterm birth and birth weight: the Generation R Study. **Occup. Environ. Med.**, v. 68(3), p. 197-204, 2010.
- [7] RIGOTTO, RAQUEL MARIA; VASCONCELOS, DAYSE PAIXÃO e ROCHA, MAYARA MELO. Pesticide use in Brazil and problems for public health, **Cadernos de Saúde Pública**, 30(7): p.1360-1362, 2014.
- [8] SOARES, WAGNER LOPES e PORTO, MARCELO FIRPO DE SOUZA. Estimating the social cost of pesticide use: An assessment from acute poisoning in Brazil. **Ecological Economics**, v. 68, p. 2721–2728, 2009.
- [9] CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N. M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K. e MELLO, M. S. C. **Dossiê**

- ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** ABRASCO. 1ª parte, p. 98. Rio de Janeiro, abril de 2012.
- [10] CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; FARIA, N. M. X.; BURIGO, A. C.; FREITAS, V. M. T.; GUIDUCCI FILHO, E. e AUGUSTO, L. G. S. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** ABRASCO. 2ª parte, p. 138. Rio de Janeiro, Janeiro, 2012.
- [11] ANVISA & UFPr. Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. ANVISA, Brasília, 11 abril de 2012. **Disponível em:**
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/assunto+de+interesse/noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>
Acesso em 13/05/2015.
- [12] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2011 e 2012. Brasília: **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**; 2013.
- [13] RIGOTTO, R. M. e ELLERY, A. E. L., Caminhos na produção do conhecimento: cuidados, incertezas e criação. In: Rigotto (org). Agrotóxicos, Trabalho e Saúde: vulnerabilidade e resistência no contexto da modernização agrícola no Baixo Jaguaribe/Ceará. Fortaleza/São Paulo: **Editoras UFC e Expressão Popular**, p.71-110, 2011.
- [14] SILVA, A. G. e SOUZA, L. D., Efeitos antrópicos e sazonais na qualidade da água Do Rio Do Carmo, **Holos**, v. 5, p. 122-136, 2013.
- [15] MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasil: projeções do agronegócio 2010/2011 a 2020/2021. **Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**; 2011.
- [16] VILCHEZ, J. L.; EL-KHATTABI, R.; FERNANDEZ, J.; GONZALEZ-CASADO, A. e NAVALON, A. Determination of imidacloprid in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 746(2), p. 289-294, 1996.
- [17] SRIVASTAVA.; ASHUTOSH K.; SRIVASTAVA M. K.; PATEL D. K.; MUDIAM M. K. R. e SRIVASTAVA L. P., Gas-chromatographic determination of imidacloprid in water. **J. Environ. Res. Develop.**, v. 7 (2), p. 643-651, 2012.

- [18] STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H. e ZANONI, M. V. B., Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14(2), p. 159-173, 2003.
- [19] KUBOTA, L. T.; PEREIRA, A. C. e SANTOS, A. S. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002.
- [20] DU, DAN; YE, XIAOXUE; CAI, JIE; LIU, JUAN e ZHANG, AIDONG. Acetylcholinesterase biosensor design based on carbon nanotube-encapsulated polypyrrole and polyaniline copolymer for amperometric detection of organophosphates. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 25, p. 2503–2508, 2010.
- [21] CESARINO, IVANA; MORAES, FERNANDO C.; LANZA, MARCOS R. V. e MACHADO, SERGIO A. S. Electrochemical detection of carbamate pesticides in fruit and vegetables with a biosensor based on acetylcholinesterase immobilised on a composite of polyaniline–carbon nanotubes, **Food Chemistry**, v. 135, p. 873–879, 2012.
- [22] KUMARAVEL, A. e CHANDRASEKARAN, M. Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion[®]/nanoTiO₂ Nafion[®] composite modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 158 (1), p. 319-326, 2011.
- [23] OLIVEIRA, THIAGO M. B. F.; BARROSO, M. FÁTIMA; MORAIS, SIMONE; LIMANETO, PEDRO DE; CORREIA, ADRIANA N.; OLIVEIRA, MARIA B.P.P. e DELERUEMATOS, CRISTINA. Biosensor based on multi-walled carbon nanotubes paste electrode modified with laccase for pirimicarb pesticide quantification. **Talanta**, v. 106, p.137–143, 2013.
- [24] SANTISTEBAN, A. M. G. **Caracterização do ácido húmico extrído de vermicomposto e estudo de adsorção/dessorção deste e outras matrizes com o herbicida atrazina**. São Carlos, 1999. p. 13. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo.
- [25] EDDLESTON, MICHAEL e BATEMAN, D. NICHOLAS. Pesticides, **MEDICINE**, v. 40, p.147-150, 2011.
- [26] SAVOY, V. L. T., Classificação dos pesticidas (palestra). **Biológico**, São Paulo, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011.

- [27] SANCHES, SÉRGIO MARCOS; SILVA, CARLOS HENRIQUE TOMICH DE PAULA DA; CAMPOS, SANDRO XAVIER DE e VIEIRA, ENY MARIA. PESTICIDAS E SEUS RESPECTIVOS RISCOS ASSOCIADOS À CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, 2003.
- [28] CAVALHEIROS, D. F. **Ecotoxicologia de compostos organoclorados persistentes em um ecossistema eutrófico Represa de Barra Bonita (Médio Tietê - SP)**. São Carlos, 1993. p.198. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- [29] RIBEIRO, M. L. Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente. **HOLOS Environment**, v. 8, n.1, p. 53-71, 2008.
- [30] ROBERTS, D. M.; BUCKLEY, N. A.; MOHAMED, F.; EDDLESTON, M.; GOLDSTEIN, D. A.; MEHRSHEIKH, A.; BLEEKE, M. S. e DAWSON, A. H. A prospective observational study of the clinical toxicology of glyphosate-containing herbicides in adults with acute self-poisoning. **Clinical Toxicology**, v. 48, p. 129-136, 2010.
- [31] TOMIZAWA, M. e CASIDA, J. E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. **Annu Rev Pharmacol Toxicol**, v. 45 247-268, 2005.
- [32] MOHAMED F.; GAWARAMMANA, I.; ROBERTSON T. A.; ROBERTS, M. S. PALANGASINGHE, C.; ZAWAHIR, S.; JAYAMANNE, S.; KANDASAMY, J.; EDDLESTON, M.; BUCKLEY, N. A.; DAWSON, A. H. e ROBERTS, D. M. Acute human selfpoisoning with imidacloprid compound: a neonicotinoid insecticide, **Plos One**, v. 4, p. 1-5, 2009.
- [33] AHMED, SYED RAHIN; KOH, KWANGNAK; PARK, ENOCH Y. e LEE, JAEBEOM. Toxic chemical monitoring of agricultural bioproducts using nanomaterials-based sensors. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 30(10), p. 1825-1832, 2013.
- [34] KIM, H. J.; LIU S.; KEUM, Y. S. e LI, Q. X. Development of an Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Insecticide Thiamethoxam. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p. 1823-1830, 2003.
- [35] KITSIOU, V.; FILIPPIDIS, N.; MANTZAVINOS, D. e POULIOS, I. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 86, p.27–35, 2009.
- [36] DICK, R. A.; KANNE, D. B. e CASIDA, J. E. Nitroso-imidacloprid irreversibly inhibits rabbit aldehyde oxidase. **Chem. Research in Toxicology**, v. 20, p. 1942, 2007.

- [37] WATANABE, E.; EUN, H.; BABA, K.; ARAO, T.; ISHII, Y.; ENDO, S. e UEJI, M. Evaluation, Validation of a commercially available enzyme-linked immunosorbent assay for the neonicotinoid insecticide imidacloprid in agricultural samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2756, 2004.
- [38] LIU, W. P.; ZHENG, W. e GAN, J. Y., Competitive sorption between imidacloprid and imidacloprid-urea on soil clay minerals and humic acids. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6823, 2002.
- [39] BONMATIN, J. M.; MOINEAU, I.; CHARVET, R.; FLECHE, C.; COLIN, M. E. e BENGSCHE, E. R. A. LC/APCI-MS/MS Method for Analysis of Imidacloprid in Soils, in Plants, and in Pollens, **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 2027-2033, 2003.
- [40] TOMIZAWA, M. e CASIDA, J. E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. **Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.**, v. 45, p. 247–268, 2005.
- [41] World Health Organization. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009. Disponível em: http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf Acesso em 13/05/2015
- [42] DI MUCCIO, A.; FIDENTE, PAOLA; BARBINI, DANILLO ATTARD; DOMMARCO, ROBERTO; SECCIA, SERENELLA e MORRICA, PATRIZIA. Application of solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry to the determination of neonicotinoid pesticide residues in fruit and vegetables. **Journal of Chromatography A.**, v. 1108, p. 1-6, 2006.
- [43] LOPES, R. P.; URZEDO, A. P. M.; AUGUSTI, R. e NASCENTES, C. C. Degradation of the insecticides thiamethoxam and imidacloprid by zero-valent metals exposed to ultrasonic irradiation in water medium: electrospray ionization mass spectrometry monitoring. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 22, p. 3472-3480, 2008.
- [44] LIU, SHAOQUIN; YUAN, LANG; YUE, XIULI; ZHENG, ZHAOZHU e TANG, ZHIYONG. Recent Advances in Nanosensors for Organophosphate Pesticide Detection, **Advanced Powder Technology**, v. 19, p. 419-441, 2008.
- [45] LLORENT-MARTÍNEZ, E. J.; ORTEGA-BARRALES, P.; CÓRDOVA, M. L. FERNÁNDEZ-DE e RUIZ-MEDINA, A. Trends in flow-based analytical methods applied to pesticide detection: A review, **Analytica Chimica Acta**, v. 684, p. 30-39, 2011.

- [46] VIDAL, J. L. MARTÍNEZ; PLAZA-BOLAÑOS, P. e ROMERO-GONZÁLEZ, R. Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods, **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 6767-6788, 2009.
- [47] BEN-ZUR, RAVID; HAKE, HARALD; HASSOON, SALAH; BULATOV, VALERY e SCHECHTER, ISRAEL. Optical analytical methods for detection of pesticides, **Reviews in Analytical Chemistry**. v. 30, p. 123-139, 2011.
- [48] DING, XIAOKANG; ZHANG, WEI; CHENG, DAN; HE, JIANZHONG e YANG, KUN-LIN. Oligopeptides functionalized surface plasmon resonance biosensors for detecting thiacloprid and imidacloprid, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 35, p. 271-276, 2012.
- [49] LAGALANTE, ANTHONY F. e GREENBACKER, PETER W. Flow injection analysis of imidacloprid in natural waters and agricultural matrixes by photochemical dissociation, chemical reduction, and nitric oxide chemiluminescence detection, **Analytica Chimica Acta**, v. 590, p. 151-158, 2007.
- [50] RONDEAU, GARY; SÁNCHEZ-BAYO, FRANCISCO; TENNEKES, HENK A.; DECOURTYE, AXEL; RAMÍREZ-ROMERO, RICARDO e DESNEUX, NICOLAS. Delayed and time-cumulative toxicity of imidacloprid in bees, ants and térmites, **Scientific Reports**, v. 4, p. 1-8, 2014.
- [51] MIX, M.; RÜGER, J.; KRÜGER, S.; BROER, I. e FLECHSIG, G.-U. Electrochemical detection of 0.6% genetically modified maize MON810 in real flour samples. **Electrochemistry Communications**, v. 22, p. 137-140, 2012.
- [52] ARRIBAS, A. S.; MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, M.; MORENO, M.; BERMEJO, E.; ZAPARDIEL, A. e CHICHARRO, M. Analysis of total polyphenols in wines by FIA with highly stable amperometric detection using carbon nanotube-modified electrodes. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1183-1192, 2013.
- [53] OLIVEIRA, T. M. B. F.; RIBEIRO, F. W. P.; DO NASCIMENTO, J. M.; SOARES, J. E. S.; FREIRE, V. N.; BECKER, H.; DE LIMA-NETO, P. e ADRIANA N. CORREIA, A. N. Direct electrochemical analysis of dexamethasone endocrine disruptor in raw natural waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 110-119, 2012.
- [54] MEI, Z.; CHU, H.; CHEN, W.; XUE, F.; LIU, J.; XU, H.; ZHANG, R. e ZHENG, L. Ultrasensitive one-step rapid visual detection of bisphenol A in water samples by label-free aptasensor. **Biosensor and Bioelectronics**, v. 39, p. 26-30, 2013.

- [55] BRETT, A. M. e BRETT, C. M. A. **Eletroquímica: princípio, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1997.
- [56] SATTARAHMADY, N.; HELI, H. e MORADI, S. E. Cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposite – Application for the electrocatalytic oxidation and amperometric determination of captopril, **Sensors and Actuators B**, v. 177, p. 1098– 1106, 2013.
- [57] KONG, LEI; JIANG, XIAOYING; ZENG, YANBO; ZHOU, TIANSHU e SHI, GUOYUE. Molecularly imprinted sensor based on electropolymerized poly(o-phenylenediamine) membranes at reduced graphene oxide modified electrode for imidacloprid determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, p. 424-431, 2013.
- [58] RILEY, T. e WATSON, A. **Polarographic and other Voltammetric Methods**, John Willey & Sons, London, 1987.
- [59] WANG, J., **Analytical Electrochemistry**. 2^a ed. New York: Wiley-VCH, 2001.
- [60] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. e CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.
- [61] TOLEDO, RENATA ALVES DE. **Estudo eletroquímico e desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para a determinação de antidepressivos tricíclicos e neurotransmissores**. 2006. 172 f. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [62] ISHIGE, YU; SHIMODA, MAKI e KAMAHORI, MASAO. Extended-gate FET-based enzyme sensor with ferrocenyl-alkanethiol modified gold sensing electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p. 1096-1102, 2009.
- [63] GUPTA, SAMIT; ELIAS, MARK; WEN, XUEJIN; SHAPIRO, JOHN; BRILLSON, LEONARD; LU, WU e LEE, STEPHEN CRAIG. Detection of clinically relevant levels of protein analyte under physiologic buffer using planar field effect transistors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p. 505-511, 2008.
- [64] GONCALVES, D; PRAZERES, D. M. F. e CHU, V. CONDE, J. P. Detection of DNA and proteins using amorphous silicon ion-sensitive thin-film field effect transistors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p. 545-551, 2008.

- [65] POURCIEL-GOUZY, M. L.; SANT, W.; HUMENYUK, I.; MALAQUIN, L.; DOLLAT, X. e TEMPLE-BOYER, P. Development of pH-ISFET sensors for the detection of bacterial activity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 103, p. 247-251, 2004.
- [66] BANDEIRA, M. C. E. **Aplicação do complexo trans-[RuCl₂(vpy)₄] como revestimento catalítico e anticorrosivo e estudo do mecanismo de eletropolimerização.** 100f. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Santa Catarina, 2001.
- [67] ROCHA, J. R. C.; AGNES, L.; BERTOTTI, M.; ARAKI, e TOMA, H. E. Amperometric detection of nitrite and nitrate at tetra ruthenated porphyrin-modified electrodes in a continuous-flow assembly. **Analytica Chimica Acta**, v. 452, p. 23-28, 2002.
- [68] MOSES, P. R.; WIER, L. e MURRAY, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**. v. 47(12), p. 1882-1886, 1975.
- [69] GUZSVÁNY, VALÉRIA; PAPP, ZSIGMOND, ZBILJIĆ, JASMINA; VAJDLE, OLGA e RODIĆ, MARKO. Bismuth Modified Carbon-Based Electrodes for the Determination of Selected Neonicotinoid Insecticides. **Molecules**, v. 16, p. 4451-4466, 2011.
- [70] MALEKI, H.; COJOCARU, C. D.; BRETT, C. M. A.; JENKINS, G. M. e SELMAN, J. R. Changes in the electrochemical behavior of polymeric carbon induced by heat-treatment and doping with lithium ions. **J. Electrochemical Society**, New Jersey, v. 145, p. 721-730, 1998.
- [71] GAÁL, FERENC F.; GUZSVÁNY, VALÉRIA J. e BJELICA, LUKA J. Determination of various insecticides and pharmaceuticals using differently modified glassy carbon electrodes, **Journal the Serbian Chemical Society**, v. 72(12), p. 1465–1475, 2007.
- [72] KATZ, E.; LOTZBEYER, T.; SCHLERTH, D. D.; SCHUHMANN, W. e SCHMIDT, H. L. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at gold and platinum electrode surfaces modified with a monolayer of pyrroloquinolinequinone. Effect of Ca²⁺ cations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 373, p. 189-200, 1994.
- [73] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S. e KUBOTA, L. T. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalítica. **Química Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002.
- [74] WONG, A. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos e métodos de extração em fase sólida baseados em sistemas biomiméticos para análise de poluentes ambientais.**

2014. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

[75] NASCIMENTO, M.; MARTELLI, P.; FURTADO, C.; SANTOS, A.; OLIVEIRA, L. e GORGULHO, H. Determination of lead(II) in aqueous solution using carbon nanotubes paste electrodes modified with Amberlite IR-120. **Microchimica Acta**, v.173, p. 485-493, 2011.

[76] SOU A, L. P.; CALEGARI, F.; ARBIN, A. G.; ARCOLINO-NIOR, L. H. e BERGAMINI, M. R. F. Voltammetric Determination of the Antioxidant Capacity in Wine Samples Using a Carbon Nanotube Modified Electrode. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 7620-7625, 2011.

[77] QURESHI, A.; KANG, W. P.; DAVIDSON, J. L. e GURBUZ, Y. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 1401–1420, 2009.

[78] LI, C.; THOSTENSON, E. T. e CHOU, T. W., Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1227–1249, 2008.

[79] IJIMA, SUMIO. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**; v. 354, p. 56–58, 1991.

[80] AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 1787-1800, 1999.

[81] IJIMA, SUMIO e ICHIHASHI, TOSHINARI. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.

[82] EATEMADI, ALI; DARAEE, HADIS; KARIMKHANLOO, HAMZEH; KOUHI, MOHAMMAD; ZARGHAMI, NOSRATOLLAH; AKBARZADEH, ABOLFAZL; ABASI, MOZHGAN; HANIFEHPOUR, YOUNES e JOO, SANG WOO. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 393-405, 2014.

[83] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. e SAITO, R. Physics of carbon nanotubes, **Carbon**, Vol. 33, No. 7, p. 883-891, 1995.

[84] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. e AVOURIS, P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, ed. **Springer**, 2001.

- [85] NESSIM, G. D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale**, v. 2, p.1306-1323, 2010.
- [86] VANDER WAL, R. L.; BERGER, G. M. e TICICH, T. M. Carbon nanotube synthesis in a flame using laser ablation for in situ catalyst generation. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 77(7), p. 885–889, 2003.
- [87] DEMCZYK, B. G.; WANG, Y. M.; CUMINGS, J.; HETMAN, M.; HAN, W.; ZETTL, A. e RITCHIE, R. O. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A.**, v. 334, p. 173-178, 2002.
- [88] PENG, B.; LOCASCIO, M.; ZAPOL, P.; LI, S.; MIELKE, S. L.; SCHATZ, G. C. e ESPINOSA, H. D. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced cross linking improvements. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 626-631, 2008.
- [89] FRANK, S.; PONCHARAL, P.; WANG, Z. L. e HEER, W. A. D. Carbon Nanotube Quantum Resistors. **Science**, v. 280, p. 1744-1746, 1998.
- [90] HONG, S. e MYUNG, S. Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. **Nature Nanotechnology**, v. 2, p. 207-208, 2007.
- [91] POP, E.; MANN, D.; WANG, Q.; GOODSON, K. e DAI, H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. **Nano Letters**, v. 6, p. 96-100, 2006.
- [92] LIU, ZHUANG; TABAKMAN, SCOTT; WELSHER, KEVIN e DAI, HONGJIE. Carbon Nanotubes in Biology and Medicine: *In vitro* and *in vivo* Detection, Imaging and Drug Delivery. **Nano Research**, v. 2, p. 85-120, 2009.
- [93] HEISTER, ELENA; BRUNNER, ERIC W.; DIECKMANN, GREGG R.; JUREWICZ, IZABELA e DALTON, ALAN B., Are Carbon Nanotubes a Natural Solution? Applications in Biology and Medicine. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5 (6), p. 1870-1891, 2013.
- [94] SHULAKER, MAX M.; HILLS, GAGE; PATIL, NISHANT; WEI, HAI; CHEN, HONG-YU; WONG, PHILIP H.-S. e MITRA, SUBHASISH. Carbon nanotube computer. **Nature**, v. 501, p.526–530, 2013.

- [95] FEDOROV, I. V.; EMEL'YANOV, A. V.; ROMASHKIN, A. V. e BOBRINETSKIY, I. I. Photodetectors Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Thiamonomethinecyanine *J*-Aggregates on Flexible Substrates, **Semiconductors**, v. 49, p. 1246–1251, 2015.
- [96] WAN, QING; TIAN, JIANWEN; LIU, MEIYING; ZENG, GUANGJIAN; HUANG, QIANG; WANG, KE; ZHANG, QINGSONG; DENG, FENGJIE; ZHANG, XIAOYONG e WEI, YEN. Surface modification of carbon nanotubes via combination of mussel inspired chemistry and chain transfer free radical polymerization, **Applied Surface Science**, v. 346, p.335–341, 2015.
- [97] LEILEIN, ZHANG; HEJUN, LI; KEZHI, LI; QIANG, SONG; QIANGANG, FU; YULEI, ZHANG e SHOUJIE, LIU. Electrodeposition of carbonate-containing hydroxyapatite on carbon nanotubes/carbon fibers hybrid materials for tissue engineering application, **Ceramics International**, v. 41, p.4930–4935, 2015.
- [98] LIU, S.; ZHENG, Z. e LI, X., Advances in pesticide biosensors: current status, challenges, and future perspectives. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 63–90, 2013.
- [99] YADAV, S. K.; CHANDRA, P.; GOYAL, R. N. e SHIM, Y. B. A review on determination of steroids in biological samples exploiting nanobio-electroanalytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 762, p. 14–24, 2013.
- [100] MARINHO, B.; GHISLANDI, M.; TKALYA, E.; KONING, C. E. e DE WITH, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder Technology**, v. 221, p. 351–358, 2012.
- [101] KUILA, T.; BOSE, S.; KHANRA, P.; MISHRA, A. K.; KIM, N. H. e LEE, J. H. Recent advances in graphene-based biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 4637–4648, 2011.
- [102] BAUGHMAN, RAY H.; ZAKHIDOV, ANVAR A. e HEER, WALT A. DE. Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications, **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
- [103] MASHETER, ADAM T.; ABIMAN, POOBALASINGAM; WILDGOOSE, GREGORY G.; WONG, ELICIA; XIAO, LEI; REES, NEIL V.; TAYLOR, ROBERT; ATTARD, GARY A.; BARON, RONAN; CROSSLEY, ALISON; JONES, JOHN H. e COMPTON, RICHARD G. Investigating the reactive sites and the anomalously large changes

in surface pKa values of chemically modified carbon nanotubes of different morphologies.

Journal of Materials Chemistry, v. 17, p. 2616–2626, 2007.

[104] HIURA, H.; EBBESEN, T. W. e TANIGAKI, K., Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. **Advanced Mater.**, v. 7, p. 275, 1995.

[105] HOU, P.-X., LIU, C. e CHENG, H.-M. Purification of carbon nanotubes, **Carbon**, v.46, p. 2003-2025, 2008.

[106] CHIANG, I. W., BRINSON, B. E., SMALLEY, R. E., MARGRAVE, J. L. e HAUGE, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1157-1161, 2001.

[107] HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F. e ROCCO A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, **Química Nova**, v.27, p. 986-992, 2004.

[108] SHIEH, YEONG-TARNG; YU, TZU-YU; WANG, TZONG-LIU; YANG, CHIEN-HSIN e LIAO, WEI-TUNG. Effects of pH on electrocatalytic activity of functionalized carbon nanotubes. **Colloid and Polymer Science**, v. 290, p. 1-9, 2012.

[109] HALDORAI, YUVARAJ; HWANG, SEUNG-KYU; GOPALAN, ANANTHA-IYENGAR; HUH, YUN SUK; HAN, YOUNG-KYU; VOIT, WALTER; SAI-ANAND, GOPALAN e LEE, KWANG-PILL. Direct electrochemistry of cytochrome c immobilized on titanium nitride/multi-walled carbon nanotube composite for amperometric nitrite biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 79, p.543–552, 2016.

[110] SHIEH, YEONG-TARNG; LIU, GIN-LUNG; WU, HOU-HIS e LEE, CHUNG-CHIEH. Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media. **Carbon**, v. 45, p. 1880–1890, 2007.

[111] SHANMUGHARAJ, A. M.; BAE, J.H.; LEE, KWANG YONG; NOH, WOO HYUN; LEE, SE HYOUNG e RYU, SUNG HUN. Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 1813–1822, 2007.

- [112] RAMANATHAN, T.; FISHER, F. T.; RUOFF, R. S. e BRINSON, L. C. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. **Chemistry of Materials**, v. 17(6), p. 1290–1295, 2005.
- [113] CHATTOPADHYAY, JAYANTA; CORTEZ, FELIPE DE JESUS; CHAKRABORTY, SOMA; SLATER, NIGEL K. H. e BILLUPS, W. E. Synthesis of Water-Soluble PEGylated Single-Walled Carbon Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 18(25), p. 5864–5868, 2006.
- [114] KALININA, IRINA; WORSLEY, KIMBERLY; LUGO, CHRISTOPHER; MANDAL, SWADHIN; BEKYAROVA, ELENA e HADDON, ROBERT C. Synthesis, Dispersion, and Viscosity of Poly(ethylene glycol)-Functionalized Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes. **Chemistry of Materials**, v. 23(5), p. 1246–1253, 2011.
- [115] CHEN, JIAN; HAMON, MARK A.; HU, HUI; CHEN, YONGSHENG; RAO, APPARAO M.; EKLUND, PETER C. e HADDON, ROBERT C. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**, v. 282, p. 95-98, 1998.
- [116] HIBBERT, D. BRYNN; GOODING, J. JUSTIN e EROKHIN, PAUL. Kinetics of Irreversible Adsorption with Diffusion: Application to Biomolecule Immobilization. **Langmuir**, v. 18(5), p. 1770–1776, 2002.
- [117] YU, XIN; CHATTOPADHYAY, DEBJIT; GALESKA, IZABELA; PAPADIMITRAKOPOULOS, FOTIOS e RUSLING. JAMES F. Peroxidase activity of enzymes bound to the ends of single-wall carbon nanotube forest electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 408–411, 2003.
- [118] GOODING, J. JUSTIN. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3049–3060, 2005.
- [119] XIA, HESHENG e SONG, MO. Preparation and characterisation of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 1843-1851, 2006.
- [120] WU, BOHUA; LI, YAPENG; WANG, CHAO; XUE, DONG e XIAO, JIANLIANG. High aqueous solubility of carboxylated-carbon nanotubes as support for PtRu nanoparticles: Enhanced dispersion and electrocatalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 7318-7325, 2014.

- [121] BRITTO, P. J., SANTHANAM, K. S. V. e AJAYAN, P. M. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 41, p.121-125, 1996.
- [122] MUSAMEH, MUSTAFA; WANG, JOSEPH; MERKOCI, ARBEN e LIN, YUEHE. Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p.743–746, 2002.
- [123] WILDGOOSE, GREGORY G.; BANKS, CRAIG E.; LEVENTIS, HENRY C. e COMPTON, RICHARD G. Chemically Modified Carbon Nanotubes for Use in Electroanalysis. **Microchimica Acta**, v. 152, p. 187-214, 2006.
- [124] AGÜI, LOURDES; YÁÑEZ-SEDEÑO, PALOMA; E PINGARRÓN, JOSÉ M. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 622, p.11–47, 2008.
- [125] PUMERA, M., The Electrochemistry of Carbon Nanotubes: Fundamentals and Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, p.4970-4978, 2009.
- [126] GUISEPPI-ELIE, ANTHONY; LEI, CHENGHONG e BAUGHMAN, RAY H. Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 13, 559–564, 2002.
- [127] KEELEY, GARETH P. e LYONS, MICHAEL E. G. The Effects of Thin Layer Diffusion at Glassy Carbon Electrodes Modified with Porous Films of Single-Walled Carbon Nanotubes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4(6), p. 794-809, 2009.
- [128] SIMS, MARCUS J.; REES, NEIL V.; DICKINSON, EDMUND J. F. e COMPTON, RICHARD G. Effects of thin-layer diffusion in the electrochemical detection of nicotine on basal plane pyrolytic graphite (BPPG) electrodes modified with layers of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-BPPG). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 144, p.153–158, 2010.
- [129] HENSTRIDGE, MARTIN C.; DICKINSON, EDMUND J. F.; ASLANOGLU, MEHMET; BATCHELOR-MCAULEY, CHRISTOPHER e COMPTON, RICHARD G. Voltammetric selectivity conferred by the modification of electrodes using conductive porous layers or films: The oxidation of dopamine on glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 145, p.417–427, 2010.

- [130] WANG, LU e PUMERA, MARTIN. Residual metallic impurities within carbon nanotubes play a dominant role in supposedly “metal-free” oxygen reduction reactions, **Chemical Communications**, v. 50, p. 12662-12664, 2014.
- [131] TRIPATHI, VIJAY SHYAM; KANDIMALLA, VIVEK BABU e JU, HUANGXIAN. Amperometric biosensor for hydrogen peroxide based on ferrocene-bovine serum albumin and multiwall carbon nanotube modified ormosil composite. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 21, p. 1529-1535, 2006.
- [132] LI, PAN; DING, YU; WANG, AO; ZHOU, LIN; WEI, SHAOHUA; ZHOU, YIMING; TANG, YAWEN; CHEN, YU; CAI, CHENXIN e LU, TIANHONG. Self-Assembly of Tetrakis (3-Trifluoromethylphenoxy) Phthalocyaninato Cobalt(II) on Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Amperometric Sensing Application for Nitrite. **ACS Applied Materials e Interfaces**, 5(6), p. 2255–2260, 2013.
- [133] KARIMI-MALEH, HASSAN; TAHERNEJAD-JAVAZMI, FAHIMEH; ATAR, NECIP; YOLA, MEHMET; LÜTFI GUPTA, VINOD KUMAR e ENSAFI, ALI A. A Novel DNA Biosensor Based on a Pencil Graphite Electrode Modified with Polypyrrole/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for Determination of 6-Mercaptopurine Anticancer Drug. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 54(14), p. 3634–3639, 2015.
- [134] GEN-DI, JIN e XIÃO-YA, HU, Study and determination of pesticide imidacloprid by linear sweep voltammetry at a prussian blue and MWNT modified glassy carbon electrode. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**, v. 27, p. 14, 2008.
- [135] LIU, JIE; LI, YINFENG; SONG, GE; ZHANG, KAI e YE, BAOXIAN. Sensitive determination of pesticide imidacloprid using a glassy carbon electrode modified with a film composed of multi-walled carbon nanotubes and poly(aspartic acid). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, p. 884-900, 2014.
- [136] ZHAO, LIJUAN; YANG, JUAN; YE, HUILI; ZHAO, FAQIONG E ZENG, BAIZHAO. Preparation of hydrophilic surface-imprinted ionic liquid polymer on multi-walled carbon nanotubes for the sensitive electrochemical determination of imidacloprid. **RSC Advances**, v. 7, p. 4704-4709, 2017.
- [137] MAJIDI, M. R.; BAJ, R. F. B. e BAMOROWAT, M. Ionic liquid modified carbon-ceramic electrode with structure similar to Graphene nanoplatelets: Application to

Imidacloprid determination in some agricultural products. **Measurement**, v. 93, p. 29-35, 2016.

[138] NAVALÓN, ALBERTO; EI-KHATTABI, RACHID; GONZÁLEZ-CASADO, ANTONIO e VILCHEZ, JOSÉ LUIS. Differential-Pulse Polarographic Determination of the Insecticide Imidacloprid in Commercial Formulations. **Mikrochimica Acta**, v. 130, p. 261-265 (1999).

[139] GUIBERTEAU, A.; GALEANO, T.; MORA, N.; PARRILLA, P. e SALINAS, F. Study and determination of the pesticide Imidacloprid by square wave adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 53 p. 943–949, 2001.

[140] GUZSVÁNY, VALÉRIA J.; GAÁL, FERENC F.; BJELICA, LUKA J. e ÖKRÉSZ, SZILVIA N. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. **Journal Serbian Chemistry Society**, v. 70, p. 735-743, 2005.

[141] GUZSVÁNY, VALÉRIA; KÁDÁR, MIHÁLY; PAPP, ZSIGMOND; BJELICA, LUKA; GAÁL, FERENC e TÓTH, KLÁRA. Monitoring of Photocatalytic Degradation of Selected Neonicotinoid Insecticides by Cathodic Voltammetry with a Bismuth Film Electrode. **Electroanalysis**, v. 20, p. 291-300, 2008.

[142] PAPP, Z.; ŠVANCARA, I.; GUZSVÁNY, V.; VYTRÁS, K. e GAÁL, F., Voltammetric determination of imidacloprid insecticide in selected samples using a carbon paste electrode. **Microchimica Acta**, v. 166, p. 169-175, 2009.

[143] MAJIDI, MIR REZA; ASADPOUR-ZEYNALI, KARIM; BAMOROWAT, MEHDI e NAZARPUR, MOHAMMAD. Determination of Imidacloprid in Tomato Grown in Greenhouse Based on Copper(II) Phthalocyanine Modified Carbon Ceramic Electrode by Differential Pulse Voltammetry. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 58, p. 207-214, 2011.

[144] LIU, QIONG-YAN; HE, XIAO-YING; GAO, JIAN-LONG; SONG, TAO e WEI, YIN. Electrochemical behavior and determination of imidacloprid on a acetylene black modified electrode. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**, v. 32, p. 52-55, 2013.

[145] LEI, WU; WU, QIUJU; SI, WEIMENG; GU, ZHENYAN; ZHANG, YUEHUA; DENG, JIPING e HAO, QINGLI. Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 183, p. 102-109, 2013.

- [146] GUZSVÁNY, VALÉRIA; PETROVIĆ, JELENA; KRSTIĆ, JUGOSLAV; PAPP, ZSIGMOND; PUTEK, MARIA; BJELICA, LUKA; BOBROWSKI, ANDRZEJ e ABRAMOVIĆ, BILJANA. Renewable silver-amalgam film electrode for voltammetric monitoring of solar photodegradation of imidacloprid in the presence of Fe/TiO₂ and TiO₂ catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 699, p. 33-39, 2013.
- [147] CHEN, M.; MENG, Y.; ZHANG, W.; ZHOU, J.; XIE, J. e DIAO, G. β-Cyclodextrin polymer functionalized reduced-graphene oxide: Application for electrochemical determination imidacloprid. **Electrochimica Acta**, v. 108 (1), p. 1-9, 2013.
- [148] KASHID, L. M. e PAWAR, N. J. Voltammetric behaviour of imidacloprid and its electrochemical mineralization assessment by differential pulse polarography. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 5, p. 1-6, 2015.
- [149] LEZI, NIKOLITSA e ECONOMOU, ANASTASIOS. Voltammetric Determination of Neonicotinoid Pesticides at Disposable Screen-Printed Sensors Featuring a Sputtered Bismuth Electrode. **Electroanalysis**, v. 27, p. 2313 – 2321, 2015.
- [150] BRAHIM, MABROUK BEM; AMMAR, HAFEDH BELHADJ; ABDELHÉDI, RIDHA e SAMET, YOUSSEF. Electrochemical behavior and analytical detection of Imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, p. 666–672, 2016.
- [151] ĐUROVIĆ, ANA; STOJANOVIĆ, ZORICA; KRAVIĆ, SNEŽANA; GRAHOVAC, NADA; BURSIC, VOJISLAVA; VUKOVIĆ, GORICA e SUTUROVIĆ, ZVONIMIR. Development and Validation of Chronopotentiometric Method for Imidacloprid Determination in Pesticide Formulations and River Water Samples. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2016, p. 1-11, 2016.
- [152] YAN, LIANG; LI, ZHICHENG e ZHANG, SHAOJUN. Direct Electrodeposition to Fabricate a Graphene Nanosheet-Modified Electrode for Imidacloprid Determination. **NANO: Brief Reports and Reviews**, v. 11(7), p. 1-10, 2016.
- [153] SI, WEIMENG; LEI, WU; HAO, QINGLI; XIA, XIFENG; ZHANG, HUA; LI, JIAO; LI, QIUHONG e CONG, RIMIN. Facile Synthesis of Nitrogen-doped Graphene Derived from Graphene Oxide and Vitamin B3 as High-performance Sensor for Imidacloprid Determination. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 784-790, 2016.

- [154] URBANOVÁ, VERONIKA; BAKANDRITSOS, ARISTIDES; JAKUBEC, PETR; SZAMBÓ, TAMÁS e ZBOŘIL, RADEK. A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 532-537, 2017.
- [155] MAJIDI, MIR REZA e GHADERI, SEYRAN. Facile fabrication and characterization of silver nanodendrimers supported by graphene nanosheets: A sensor for sensitive electrochemical determination of Imidacloprid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 792, p. 46-53, 2017.
- [156] MORAES, F. C.; CABRAL, M. F.; MASCARO, L. H.; MACHADO, S. A. S. The electrochemical effect of acid functionalisation of carbon nanotubes to be used in sensors development. **Surface Science**, v. 605, p. 435–440, 2011.
- [157] OLIVEIRA, THIAGO M. B. F.; BECKER, HELENA; LONGHINOTTI, ELISANE; DE SOUZA, DJENAINE; LIMA-NETO, PEDRO DE; CORREIA, ADRIANA N. Carbon-fibre microelectrodes coupled with square-wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural Waters. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 84-92, 2013.
- [158] DE SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Parte 2: Aplicações. **Quimica Nova**, v. 27, p. 790–797, 2004.
- [159] ANVISA - RESOLUÇÃO-RE No 899, de 29 de Maio de 2003, <http://www.asfconsultoria.com.br/normas/ANVISA5.pdf>. Acesso em 9 de abril de 2017.
- [160] POURZAMANI, H.; HAJIZADEH, Y.; FADAEI, S. Efficiency enhancement of multi-walled carbon nanotubes by ozone for benzene removal from aqueous solution, **International Journal of Environmental Health Engineering**, v. 4 (2), p. 29-36, 2015.
- [161] FARAHANI, B. V.; BEHBAHANI, G. R. e JAVADI, N. Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes as a Carrier for Doxorubicin: Drug Adsorption Study and Statistical Optimization of Drug Loading by Factorial Design Methodology, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27 (4), p. 694-705 ,2016.
- [162] ZHAO, Z.; YANG, Z.; HU, Y.; LI, J. e FAN, X. Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups, **Applied Surface Science**, v. 276, p. 476-481 2013.

- [163] LEE, G. W.; KIM, J.; YOON, J.; BAE, J. S.; SHIN, B. C.; KIM, I. S.; OH, W. e REE, M. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes, **Thin Solid Films**, v. 516, 5781-5784, 2008.
- [164] BENVIDI, A.; RAJABZADEH, N.; MAZLOUM-ARDAKANI, M. e HEIDARI, M. M. Comparison of impedimetric detection of DNA hybridization on chemically and electrochemically functionalized multi-wall carbon nanotubes modified electrode, **Sensors and Actuators B**, v. 207, p. 673-682, 2015.
- [165] KHANI, H. e MORADI, O. Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants, **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 3, p. 73-81, 2013.
- [166] ZHENG, W. e LIU, W. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid **Pesticide Science**, v. 55 (4), p. 482-485, 1999.
- [167] BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [168] LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 101, p. 19-28, 1979.
- [169] GRIMSHAW, J. **Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**, 1^a ed, New York: Elsevier Science, 2000.
- [170] ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brazil). RESOLUÇÃO N° 899, de 29 de Maio de 2003. Available in: <http://www.asfconsultoria.com.br/normas/ANVISA5.pdf>. Access in April 9, 2017.
- [171] MILLER, J. N. e MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**, 5^a ed, United Kingdom: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [172] OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. **AOAC 2016**: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. 1 ed. New York: Appendix F, 2016. 18 p.