



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

ADILSON RODRIGUES SABINO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE AGROQUÍMICOS EM ELETRODO MODIFICADO
COM COMPLEXO QUITOSANA-Ag⁺**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE AGROQUÍMICOS EM ELETRODO MODIFICADO
COM COMPLEXO QUITOSANA-Ag⁺**

Adilson Rodrigues Sabino

Maceió – AL

2011

Adilson Rodrigues Sabino

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE AGROQUÍMICOS EM ELETRODO MODIFICADO COM
COMPLEXO QUITOSANA-Ag⁺**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção de grau de mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr. Fabiane Caxico de Abreu

Maceió – AL

2011

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S116e Sabino, Adilson Rodrigues.
Estudo eletroquímico de agroquímicos em eletrodo modificado com
complexo Quitosana-Ag [positivo] / Adilson Rodrigues Sabino. – 2011.
71 f. : il., graf. e tabs.

Orientador: Fabiane Caxico de Abreu.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió,
2011.

Bibliografia. f.67-71.

1. Tiamexotam 2. Metil paration 3. Eletro-fenton 4.
Voltametria. I. Título.

CDU: 544.653




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



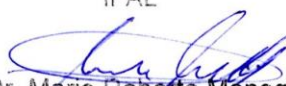
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
email: cpqgb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Adilson Rodrigues Sabino**, intitulada: “**Estudo Eletroquímico de Agroquímicos em Eletrodo Modificado com Complexo Quitosana-Ag⁺**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 24 de novembro de 2011, às 9h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Fabiane Caxico de Abreu Galdino
Orientadora –PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Joacy Vicente Ferreira
IFAL


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
PPGQB/IQB/UFAL

DEDICO

Aos meus pais Amaro e Maria do Carmo pelos ensinamentos da vida e apoio aos estudos.

Ao Amigo Zé Maria (em memória) que fez parte da turma da graduação (Turma do mol) e sempre nos apoiou e foi e é um exemplo de perseverança para todos, e que esteja onde estiver está muito feliz por esta realização.

AGRADECIMENTOS

- A Deus;
- Aos meus pais Amaro José e Maria do Carmo; aos irmãos Anderson, Andressa, Jaciele; a tia Cicera e minha namorada Rafaela pelo apoio e incentivo aos estudos;
- A Prof^a Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu pelos conhecimentos transmitidos no decorrer do mestrado, e principalmente pela paciência;
- A Universidade Federal de Alagoas, principalmente o Instituto de Química e Biotecnologia;
- Ao CNPQ pela bolsa de mestrado;
- A Edjane e o professor Euzébio pelas análises de CG-EM;
- Ao Leandro e Thiago pelas análises de COT;
- Aos amigos do laboratório: Andrea, Augusto, Camila, Cícero, Erivaldo, Diógenes, Fred, Leonardo, Phabyanno, Waldomiro e Yen, pelas trocas de conhecimentos e experiências durante nossa convivência;
- Aos demais amigos do laboratório de eletroquímica, pelas trocas de conhecimentos e experiências durante nossa convivência;
- Aos amigos do Pólo Viçosa que me apoiaram na realização do mestrado, em especial o professor Thiago Barros e o técnico Victor Câmara;
- A todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta para conclusão desse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho refere-se ao estudo eletroquímico dos agroquímicos Tiametoxam (TMX) e Metil Paration (MP). Para o MP foi desenvolvido um estudo por voltametria adsortiva por redissolução em eletrodo de carbono vítreo (CV) modificado com complexo quitosana-prata (QT-Ag⁺), a partir do estudo por voltametria cíclica (CV) foi feito um estudo de quantificação a partir do potencial de redução do nitroso a hidroxilamina (- 0,04 V) obtendo um LD = 0,90 μmol/L. Com o TMX foi feito um estudo por VC com eletrodo CV no qual foi evidenciado um sistema irreversível referente à redução do grupo nitro confirmando um tipo de mecanismo EC (mecanismo de etapa única). Os estudos de quantificação do TMX foram realizados por voltametria de pulso diferencial (VPD) em eletrodos CV, CV modificado com nanotubos (NTC), CV modificado com gel de quitosana (QT) e CV/QT-Ag⁺, a análise com eletrodo de CV/NTC apresentou menor LD = 0,19 μmol/L com um potencial de redução igual a -0,9 V promovendo um ganho de 200 mV em relação ao potencial em eletrodo CV (- 1,1 V), enquanto que na análise do TMX com eletrodo CV/QT não apresentou pico de redução, mas com o eletrodo CV/QT-Ag⁺ apresentou dois picos de redução iguais a -0,61 e -0,76 V, indicando um ganho de 500 mV obtendo-se um LD = 1,71 μmol/L. O estudo do TMX com eletrodo de ouro modificado com prata apresentou dois picos de redução confirmando que a prata é a responsável por esse processo. O estudo de recuperação do TMX na amostra comercial utilizando eletrodo CV/QT-Ag⁺ apresentou interferência significativa entre 85 – 106 %. A eletrólise do TMX realizada em potencial controlado levou ao consumo de 11 F/mol L⁻¹ indicando que os produtos da eletrólise sofreram redução, sendo possível identificar por CG-EM três produtos, sendo o derivado hidroxilamino o majoritário. O processo eletro-fenton do TMX com potencial controlado em - 0,6 V não houve mineralização do composto, mas aplicando-se o potencial de redução do TMX (eletrólise e eletro-fenton simultaneamente) foi possível mineralizar aproximadamente 40 % do TMX.

Palavras chave: Tiametoxam, Metil Paration, Eletro-fenton, Voltametria.

ABSTRACT

The present work refers to the electrochemical studies of the insecticides Thiamethoxam (TMX) and Methyl Parathion (MP). For MP a study was developed by stripping adsorption voltammetry in glasses carbon (GC) electrode modified with chitosan-silver (CT-Ag⁺), starting from the study for cyclic voltammetry (CV) it was made a quantification study starting from the potential of reduction of the nitrous the hydroxylamine (- 0,04 V) obtaining a LOD = 0,90 mol/L. With TMX it was made a study by CV with electrode GC in which an irreversible system was evidenced regarding the reduction of the group nitro confirming a mechanism type EC (mechanism of only stage). The studies of quantification of TMX were accomplished by differential pulse voltammetry in electrodes GC, GC modified with nanotubes of carbon (NTC), GC modified with chitosan (CT) and GC/CT-Ag⁺, the analysis with electrodes of GC/NTC presented smaller LOD = 0,19 mol/L with a potential of same reduction the - 0,9 V promoting an earnings of 200 mV in relation to the potential in electrode GC (- 1,1 V). The analysis of TMX with electrode GC/CT didn't present reduction pick, but with the electrode GC/CT-Ag⁺ presented two picks of same reduction the -0,61 e -0,76 V, indicating an earnings of 500 mV being obtained a LOD = 1,71 mol/L. The study of TMX with electrode of gold modified with silver it presented two reduction picks confirming that the silver is the responsible for that process. The study of recovery of TMX in the commercial sample using eletrodo CV/QT-Ag⁺ presented significant interference among 85 - 106%. The electrolysis of TMX accomplished in controlled potential it took to the consumption of 11 F/mol L⁻¹ indicating that the products of the electrolysis suffered reduction, being possible to identify for GC-MS seven products being it derived hydroxylamine the majority. The process electro-fenton of TMX with potential controlled in - 0,6 V there was not mineralization of the composition, but being applied the potential of reduction of TMX (electrolysis and electro-fenton) it was possible to mineralize 40% of TMX approximately.

Keywords: Thiamethoxam, Methyl Parathion, Electro-fenton, Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas de alguns inseticidas neonicotinóides. (1) Tiametoxam; (2) Imidacloprida; (3) Clothianidin (4) Dinotefuran	21
Figura 2	Ação da enzima <i>AChE</i> dando origem a colina e acetato a partir da acetilcolina	23
Figura 3	Organofosforado ligado covalentemente a um fragmento de serina no centro ativo da <i>AChE</i>	24
Figura 4	Estruturas de alguns inseticidas organofosforados – (1) Paration, (2) Fention, (3) Malation e (4) Diclorvos	25
Figura 5	Técnica da VC, (A) transiente aplicado e (B) resposta	27
Figura 6	Técnica da VPD, A) Esquema da aplicação do potencial. B) Voltamograma obtido por VPD	29
Figura 7	Etapas de pré-concentração e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um ligante L	30
Figura 8	Esquema da geração do radical hidroxila por eletro-fenton	34
Figura 9	Flocos de QT-Ag ⁺ imersa em HCl 0,1 mol/L	37
Figura 10	Potenciostato Autolab PGSTAT20	39
Figura 11	Esquema da cela de eletrólise com eletrodo de feltro de carbono	41
Figura 12	Estrutura molecular da quitosana	43
Figura 13	Modificação no eletrodo de carbono vítreo com gel de quitosana ou gel de QT-Ag ⁺	44
Figura 14	Estrutura do complexo QT-Ag ⁺	44
Figura 15	Espectro de RMN – ¹ H do TMX obtido após purificação do produto	47

	comercial	
Figura 16	Espectro de RMN - ^{13}C do TMX obtido após purificação do produto comercial	47
Figura 17	Espectro de RMN- ^{109}Ag do gel de QT- Ag^+ em $\text{D}_2\text{O}/\text{AgNO}_3$	48
Figura 18	Voltamograma cíclico do eletrodo CV/QT- Ag^+ , $\nu = 100 \text{ mV/s}$; tampão fosfato pH = 7,0	50
Figura 19	Voltamograma cíclico do AgNO_3 em eletrodo CV, $\nu = 100 \text{ mV/s}$.	50
Figura 20	(A) Cronoamperograma obtido da deposição de Ag no eletrodo de Au em AgNO_3 1,0 mmol/L fixando o potencial em 303 mV (49.90 s) e 503 mV (10.11 s). (B) Voltamograma cíclico do eletrodo Au-Ag em tampão fosfato pH = 7,0, $\nu = 100 \text{ mV/s}$	51
Figura 21	(A) Voltamograma cíclico obtido por efeito da velocidade de varredura de pico do TMX a $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. (B) VC do TMX a $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ em toda faixa da redução. $\nu = 100 \text{ mV/s}$; tampão fosfato pH = 7,0 em eletrodo CV	53
Figura 22	Esquema do provável mecanismo de eletroredução do TMX	53
Figura 23	Gráficos do TMX ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) em tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), em eletrodo CV. A: I_{pc} vs $\nu^{1/2}$, B: I_{pc} vs ν , C: $-E_{pc}$ vs ν , D: $E_p/2$ vs $\log \nu$	54
Figura 24	Estudo do pH do TMX ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$). (A) E_p vs pH; (B) I_p vs pH, amplitude: 50 mV, $\nu = 5 \text{ mV/s}$	55
Figura 25	MP ligado ao complexo QT- Ag^+ por ligação coordenada do enxofre com a Ag^+	56
Figura 26	Voltamograma cíclico do MP em eletrodo CV/QT- Ag^+ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), E_p de 0,1 \rightarrow -1 V \rightarrow 0,1, $\nu = 100 \text{ mV/s}$ e $a = 50 \text{ mV}$	57
Figura 27	(A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5 \text{ mV/s}$ e $a = 50$	59

	mV. (B) Relação da corrente de pico com a concentração do TMX	
Figura 28	(A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/NTC em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5$ mV/s e $a = 50$ mV. (B) Relação da corrente de pico com a concentração do TMX	60
Figura 29	(A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/QT-Ag ⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5$ mV/s e $a = 50$ mV. (B) Relação da corrente de pico com a concentração do TMX	61
Figura 30	Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/QT-Ag ⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5$ mV/s e $a = 50$ mV	62
Figura 31	Voltamograma cíclico do TMX em eletrodo CV/QT-Ag ⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 10$ mV/s.	62
Figura 32	(A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/QT-Ag ⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5$ mV/s e $a = 50$ mV. (B) Relação da corrente do pico A com a concentração do TMX	63
Figura 33	Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo Au-Ag em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5$ mV/s e $a = 50$ mV	64
Figura 34	Curva obtida pelo método de adição de padrão nas concentrações: 50, 100 e 150 μ mol/L	66
Figura 35	(A) VAR do MP em diferentes tempos de pré-concentração. (B) Relação entre corrente e o tempo de pré-concentração.	68
Figura 36	(A) VAR do MP em eletrodo CV/QT-Ag ⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $E_p = -0.6$ V por 60 s, seguido de $E_p + 0,1$ a -0.25 V, $a = 50$ mV. (B) Relação da corrente de pico com a	68

concentração do MP

Figura 37	VAR do TMX em diferentes tempos de pré-concentração em eletrodo CV/QT-Ag ⁺	69
Figura 38	Voltamograma cíclico do TMX ($1,71 \times 10^{-3}$ mol/L) em diferentes tempos de eletrólise	71
Figura 39	Cromatograma dos produtos obtidos da eletrólise do TMX	72
Figura 40	Espectro de Massas (EM) do pico majoritário (pico 9, PTMX1)	72
Figura 41	Espectro de Massas (EM) do pico 7 (PTMX2) e interpretação mecanística dos principais picos do EM	73
Figura 42	Espectro de Massas (EM) do pico 4 (PTMX3) e interpretação mecanística dos principais picos do EM	73
Figura 43	(A) Eficiência da remoção do teor de COT do TMX (200 ppm); [sal de Mohr] = 20 ppm; pH = 2,8. (B) Relação carga por tempo durante o processo eletro-fenton feito com o potencial de redução do TMX (-1,2 V)	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação toxicológica dos agrotóxicos	19
Tabela 2	Principais informações do TMX	22
Tabela 3	Principais características do inseticida Metil Paration	26
Tabela 4	Testes diagnósticos que são obtidos por VC para caracterização de mecanismos eletroquímicos	28
Tabela 5	Tampões para eletrólito de suporte	36
Tabela 6	Parâmetros eletroquímicos avaliados pelo estudo da velocidade de varredura do TMX	52
Tabela 7	Resultados obtidos no estudo de quantificação do TMX em diferentes eletrodos, incluindo alguns resultados descritos na literatura	65
Tabela 8	Ensaio de recuperação do TMX na amostra comercial (Actara 25g)	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C	Graus célcus
Ag	Prata
Ag ⁺	Íon prata
Au	Ouro
Au-Ag	Amálgama ouro-prata
CF	Compostos fenólicos
CG	Cromatografia gasosa
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
cm	Centímetro
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Carbono Vítreo
CV/NTC	Carbono vítreo modificado com nanotubos de carbonos
CV/QT	Carbono vítreo modificado com gel de quitosana
CV/QT-Ag ⁺	Carbono vítreo modificado com gel de quitosana-prata
Da	Dalton
DL50	Dose Letal
DMF	Dimetilformamida
Ep	Potencial de pico
Ep/1/2	Potencial de meia onda
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico

Eq	Equação
eV	Elétron-volt
FID	Decaimento livre de indução
Fig	Figura
IDA	Injeção diária aceitável
Ipa	Corrente de pico anódica
Ipc	Corrente de pico catódica
Kpa	Quilo Pascal
LD	Limite de detecção
log	Logarítimo
LQ	Limite de quantificação
m	mili
m/z	Razão massa/carga
M+	Íon molecular
mg	Miligramas
MHZ	Mega Hertz
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MP	Metil Paration
mV	Mili volts
mV	Milivolt
N2	Nitrogênio gasoso

NTC	Nanotubos de Carbono
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Inverso do logaritmo da constante de acidez (Ka)
POA	Processo oxidativo avançado
ppm	Parte por milhão
Q	Carga
QT	Quitosana
QT-Ag+	Complexo quitosana-prata
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN-109Ag	Ressonância magnética nuclear de prata
RMN-13C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN-1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
s	Segundos
T	Tempo
T1/2	Tempo de meia-vida
TMS	Tetrametilsilano
TMX	Tiametoxam
VAR	Voltametria Adsorviva por Redissolução
VC	Voltametria Cíclica
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
δ	Deslocamento químico
v	Velocidade de varredura
μL	Microlitro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Importância dos agroquímicos estudados	20
1.1.1 Considerações gerais sobre inseticidas neonicotinóides	20
1.1.2 O Inseticida tiametoxam (TMX)	21
1.1.3 Considerações gerais sobre inseticidas organofosforados	22
1.1.4 O inseticida metil paration	25
1.2 Técnicas eletroquímicas	26
1.2.1 Voltametria cíclica (VC)	27
1.2.2 Voltametria de pulso diferencial (VPD)	28
1.2.3 Voltametria adsortiva por redissolução (VAR)	29
1.2.4 Cronoamperometria	30
1.3 Técnicas espectroscópicas	31
1.3.1 Espectrometria de massas (EM)	31
1.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)	31
1.4 Processos de eletrodegradação	32
1.4.1 Eletrólise	32
1.4.2 Eletro-fenton	33
2 OBJETIVOS	35
2.1 Gerais	35
2.2 Específicos	35

3 EXPERIMENTAL	36
3.1 Preparações Auxiliares	36
3.1.1 Purificação do tiametoxam (TMX)	36
3.1.2 Preparo das soluções tampão	36
3.1.3 Preparo da solução estoque do TMX	37
3.1.4 Síntese da quitosana-Ag ⁺ (QT-Ag ⁺)	37
3.1.5 Preparo do gel de quitosana	38
3.1.6 Preparo do gel de quitosana-Ag ⁺	38
3.1.7 Preparo da dispersão de nanotubos de carbono (NTC)	38
3.2 Técnicas Eletroquímicas	38
3.2.1 Limpeza dos eletrodos carbono vítreo e ouro	39
3.2.2 Voltametria cíclica (VC)	39
3.2.3 Voltametria de pulso diferencial (VPD)	40
3.2.4 Voltametria adsortiva por redissolução (VAR)	40
3.2.5 Eletrólise	40
3.3 Eletro-fenton	41
3.4 Análises por RMN	42
3.5 Análise por CG-EM	42
3.6 Eletrodo modificado	43
3.6.1 Eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana (CV/QT)	43
3.6.2 Eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana-Ag ⁺ (CV/QT-	43

Ag⁺)

3.6.3 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono (CV/NTC) 45

3.6.4 Monocamada de prata em eletrodo de ouro 45

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 46

4.1 Caracterização do tiametoxam (TMX) 46

4.2 Caracterização do gel de quitosana-Ag⁺ (QT-Ag⁺) 48

4.3 Caracterização do eletrodo CV/QT-Ag⁺ 49

4.4 Caracterização do eletrodo Au-Ag 51

4.5 Estudos eletroquímicos do tiametoxam (TMX) e metil paration (MP) 52

4.5.1 Estudo eletroquímico do TMX 52

4.5.2 Estudo da variação do potencial de redução e da variação de corrente do TMX com o pH 55

4.5.3 Estudo eletroquímico do metil paration (MP) 56

4.6 Quantificação do tiametoxam (TMX) e metil paration (MP) 58

4.6.1 Quantificação do TMX com eletrodo CV 58

4.6.2 Quantificação do TMX com eletrodo CV/NTC 59

4.6.3 Quantificação do TMX com eletrodo CV/QT 60

4.6.4 Quantificação do TMX com eletrodo CV/QT-Ag⁺ 61

4.6.4.1 Análise do TMX com eletrodo Au-Ag 63

4.6.5 Análise crítica dos estudos de quantificação 65

4.6.6 Quantificação do TMX na amostra comercial (Actara 25g) 66

4.6.7	Quantificação do MP por voltametria adsortiva por redissolução	67
4.6.8	Análise do TMX por voltametria adsortiva de redissolução	69
4.7	Estudo da eletrodegradação do TMX	70
4.7.1	Eletrólise do TMX	70
4.7.2	Eletro-fenton do TMX	74
5	Conclusões	76
6	Perspectivas	78
	Referências	79

1 INTRODUÇÃO

Os agroquímicos são substâncias químicas, naturais ou sintéticas, utilizadas para prevenir a ação, controlar ou eliminar pragas que podem ser constituídas por insetos, fungos, ervas daninhas entre outros. Sua classificação pode ser feita de duas formas: classe química e organismo alvo. Em relação à estrutura química podem ser organofosforados, neonicotinóides, carbamatos, triazinas, etc. De acordo com organismo alvo podem ser inseticidas, fungicidas, herbicidas, entre outros. A toxicidade é determinada com base na dose letal (DL_{50}) por via oral que representa miligrama do produto tóxico por quilo do peso corpóreo necessário para matar 50 % dos organismos testes obtendo assim, diferentes classes (Tabela 1) (BAIRD, 2002).

Tabela 1 Classificação toxicológica dos agrotóxicos.

Classe Toxicológica	Descrição	DL ₅₀ (mg/Kg)
I	Extremamente tóxicos	< 50
II	Muito tóxicos	50 a 500
III	Moderadamente tóxicos	500 a 5000
IV	Pouco tóxicos	< 5000

Fonte: Adaptado, BAIRD, 2002.

O Brasil representa o quinto mercado consumidor de agroquímicos do mundo, sendo o primeiro entre os países em desenvolvimento, chegando a um consumo de aproximadamente 300.000 toneladas por ano, segundo Carvalho (2011) atualmente são cerca de 5,7 litros de agrotóxicos por habitante o que acarreta em diversos problemas como a saúde pública e contaminação do meio ambiente. Dentre as principais fontes de contaminação (indústrias e residências) destacam-se as atividades agrícolas, que geralmente são realizadas por pessoas que são mal orientadas a respeito da manipulação dessas substâncias tóxicas (RIBEIRO, 2008).

Dentro deste contexto, a determinação e degradação de substâncias tóxicas como os agroquímicos são de grande relevância, uma vez que as técnicas normalmente utilizadas (cromatográficas) são caras e não permitem a análise de amostras *in-situ* e também a degradação. Sendo assim, as técnicas eletroquímicas

são uma excelente alternativa para análise de substâncias de interesse ambiental devido ao baixo custo, facilidade operacional, alta sensibilidade e seletividade, alto poder de degradação e a possibilidade do uso em sistemas portáteis.

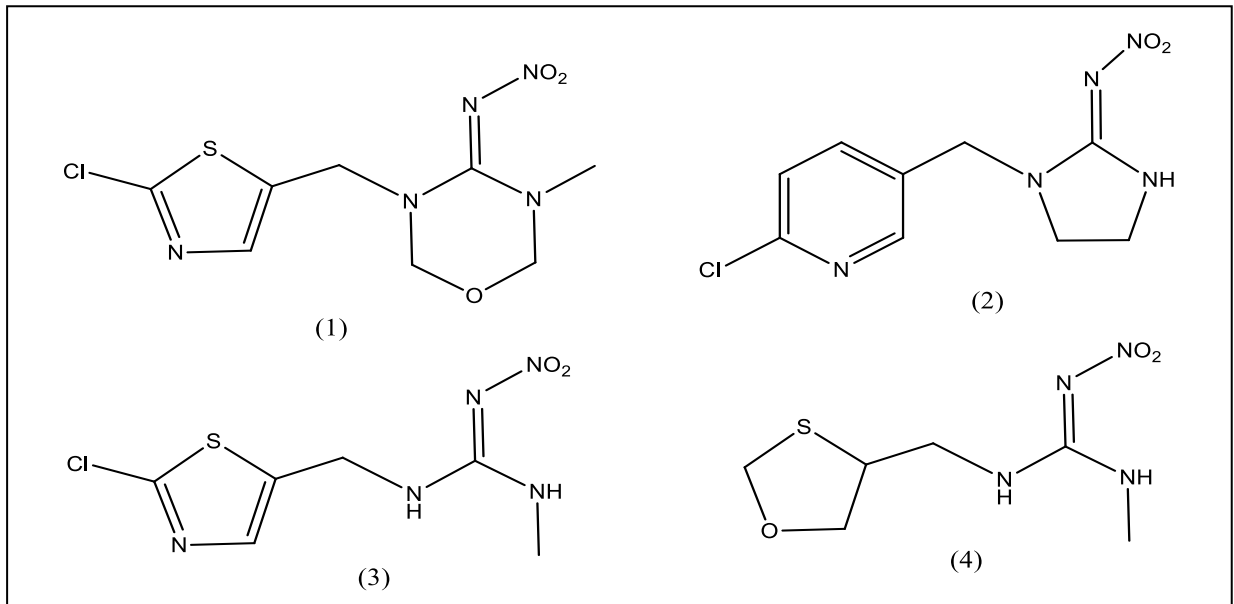
O presente trabalho descreve o estudo de métodos eletroquímicos para detecção e degradação dos inseticidas Metil Paration e Tiametoxam. O estudo com esses inseticidas deve-se ao fato de serem bastante utilizados na agricultura, principalmente em culturas como cana-de-açúcar, café, soja, algodão entre outras. E, também devido à toxicidade e longa persistência no meio ambiente. A seguir, descreve-se sobre os inseticidas estudados e as técnicas utilizadas neste trabalho.

1.1 Importância dos agroquímicos estudados

1.1.1 Considerações gerais sobre inseticidas neonicotinóides

Os inseticidas Neonicotinóides (Fig. 1) são uma classe relativamente nova de inseticidas sintéticos, representando cerca de 20% do mercado mundial de inseticidas devido à baixa taxa de aplicação, características sistêmicas excelentes, perfil de segurança favorável, e seletividade no modo de ação (MAIENFISCH, 2006; GUZSVÁNY, 2006). Os neonicotinóides atuam no sistema nervoso central dos insetos como agonistas da acetilcolina nos receptores nicotínicos, apresentando seletividade aos insetos, não sendo prejudiciais a mamíferos. Essa seletividade está atribuída ao grupo nitroimina ($=N-NO_2$) conhecido como “nitro mágico” (PANDEY, 2009).

Figura 1- Estruturas de alguns inseticidas neonicotinóides. (1) Tiametoxam; (2) Imidacloprida; (3) Clothianidin (4) Dinotefuran.

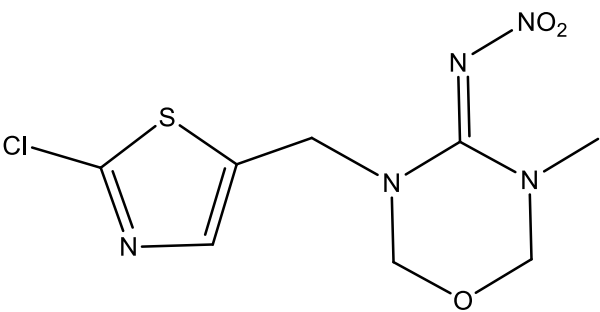


Fonte: Autor, 2011.

1.1.2 O inseticida tiametoxam (TMX)

O Tiametoxam é o primeiro inseticida da segunda-geração dos neonicotinóides a ser comercialmente disponível, pertencendo à subclasse tianicotinil. Foi recentemente (1998) registrado no Brasil para o controle de pragas em várias culturas, entre elas o da cana-de-açúcar, soja, café. O produto é comercializado como Actara®, usado na aplicação no solo e pulverização foliar; e Cruiser®, usado para o tratamento de sementes sendo um composto altamente tóxico a insetos e moderadamente tóxico a mamíferos, porém com grande potencial carcinogênico. A Tabela 2 apresenta as principais informações do TMX (MAIENFISCH, 2001; CASTRO, 2005; WEBER, 2009).

Tabela 2 Principais informações do TMX.

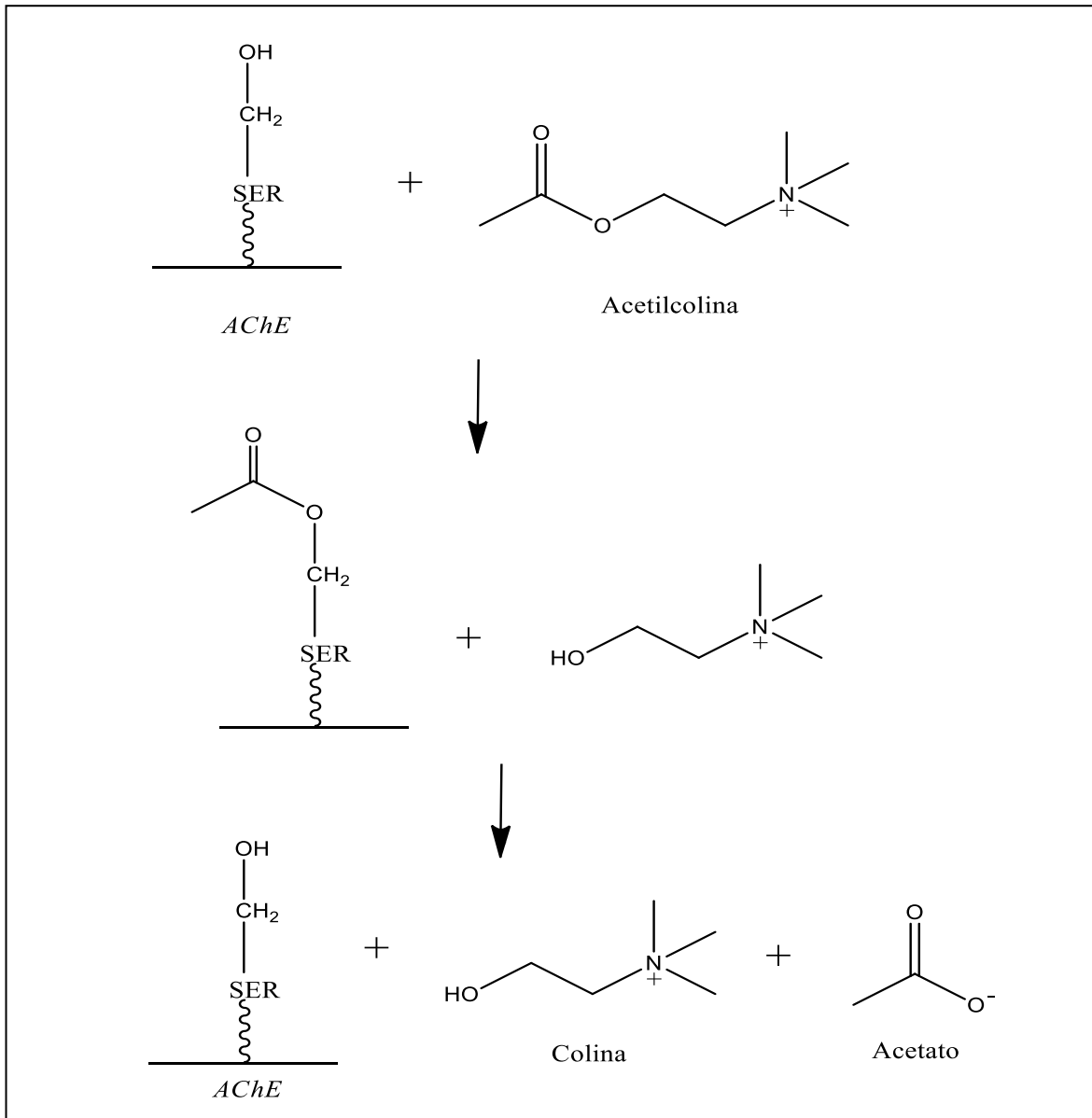
ESTRUTURA	CARACTERÍSTICAS
	IUPAC: (<i>EZ</i>)3-(2-cloro-tiazol-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-1,3,5-oxadiazinan-4-ilideno(nitro)amina
	Fórmula Molecular: C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S
	Massa Molar: 291,71 g/mol
	Ponto de Fusão: 139,1 °C
	Sólido cristalino branco
	Solubilidade: 4,1 g/L em água a 25°C
	IDA: 0,02 mg/Kg
	DL₅₀: 1500 mg/Kg
	Classe Toxicológica: III
	T_{1/2}: 200 a 300 dias na água
pKa: dissociação não significativa em valores de pH de 2 a 12.	

Fonte: Adaptado, SYNGENTA, 2004.

1.1.3 Considerações gerais sobre inseticidas organofosforados

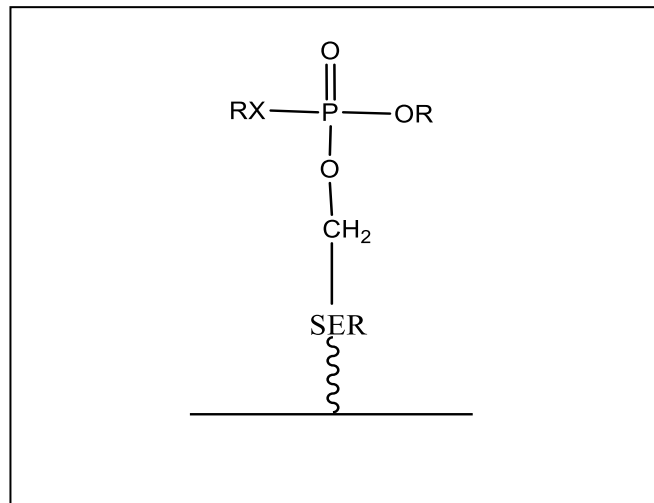
Os inseticidas organofosforados (Fig. 4) são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico do tipo não-persistente (baixo tempo de meia vida na natureza), porém com efeito tóxico mais agudo (BAIRD, 2002). Os organofosforados inibem irreversivelmente a enzima acetilcolinesterase (*AChE*) através de ligação covalente no fragmento de serina (SER) no centro ativo da enzima conforme a Figura 3, que catalisa a reação de hidrólise da acetilcolina formando colina e acetato que é importante na regulação dos níveis de acetilcolina, um neurotransmissor como mostra a Figura 2.

Figura 2 Ação da enzima *AChE* dando origem a colina e acetato a partir da acetilcolina.



Fonte: Adaptado de DRAGUNSKI, 2007.

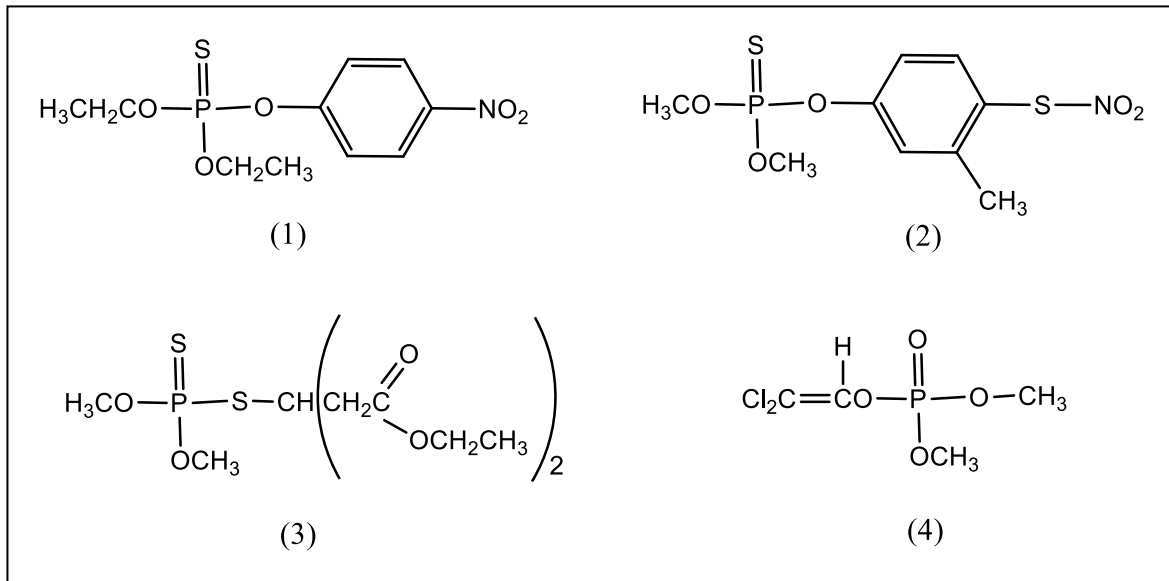
Figura 3 Organofosforado ligado covalentemente a um fragmento de serina no centro ativo da *AChE*.



Fonte: Adaptado de DRAGUNSKI, 2007.

Outro problema dos inseticidas organofosforados é a não seletividade a insetos causando danos a outros organismos (aves, peixes e seres humanos) (HUANG, 2010). Os compostos organofosforados são, possivelmente, os inseticidas mais amplamente usados no mundo e os que mais causam intoxicações e grande número de mortes, com mais de 35.000 formulações diferentes em uso nos últimos 40 anos.

Figura 4 Estruturas de alguns inseticidas organofosforados – (1) Paration, (2) Fention, (3) Malation e (4) Diclorvos.

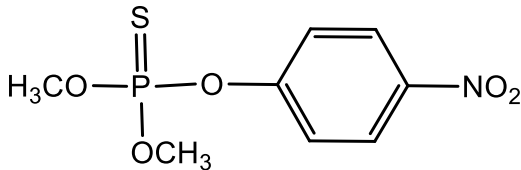


Fonte: Autor, 2011.

1.1.4 O inseticida metil paration (MP)

O MP é um inseticida organofosforado extremamente tóxico - classe I e inibidor da enzima acetilcolinesterase sendo provavelmente responsável por mais mortes de trabalhadores agrícolas do que quaisquer outros pesticidas. Atualmente está proibido em alguns países industrializados, mas vem sendo amplamente usado em países em desenvolvimento. No Brasil é usado no combate de pragas em culturas de cereais, frutas, algodão, soja, café e cana-de-açúcar. É comercializado com os seguintes nomes Folidol®, Metacide® e Metaphox® um líquido marrom com cheiro de alho. A Tabela 3 apresenta as principais características desse agroquímico (BAIRD, 2002; JÚNIOR, 2009).

Tabela 3 Principais características do inseticida Metil Paration.

ESTRUTURA	CARACTERÍSTICAS
	IUPAC: O,O - dimetil O - 4 - nitrofenil fosforotioato
	Fórmula Molecular: C ₈ H ₁₀ NO ₅ OS
	Massa Molar: 263,2 g/mol
	Ponto de Fusão: 36,1 °C
	Sólido cristalino branco
	Solubilidade: 55 mg/L em água a 25°C
	IDA: 0,003 mg/Kg
	DL₅₀: 1335 mg/Kg
	Classe Toxicológica: I
	T_{1/2}: 30 dias no solo
pKa: 6,1	

Fonte: Adaptado de CHEMINOVA, 2008.

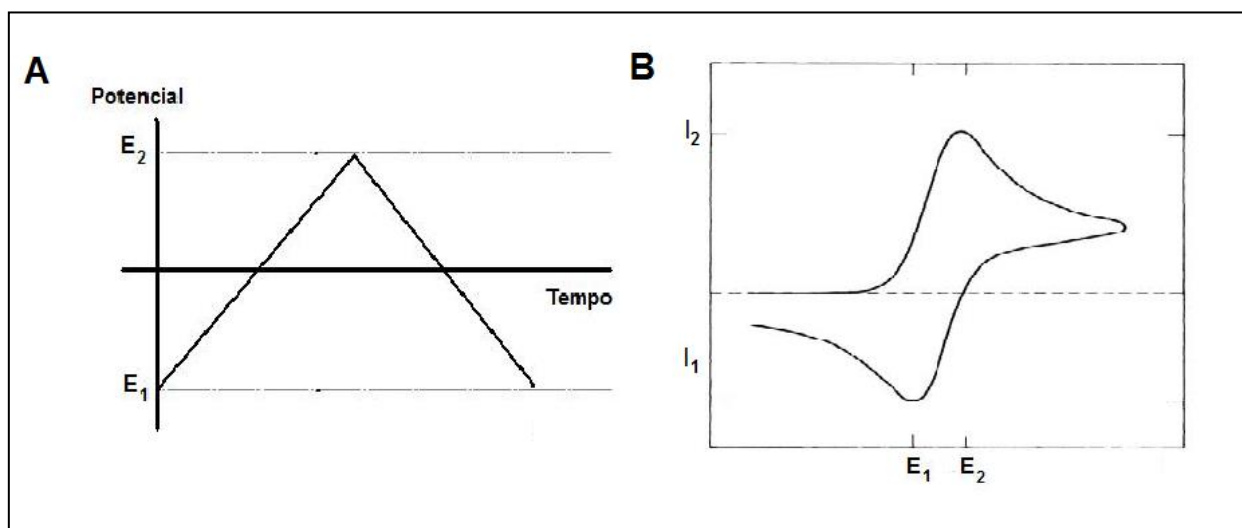
1.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os métodos eletroanalíticos reúnem um grupo de métodos quantitativos/qualitativos baseados nas propriedades elétricas de um analito em solução, quando este faz parte de uma célula eletroquímica. Esses métodos são chamados de voltamétricos e são amplamente empregados por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para estudos fundamentais de processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção às superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos (SKOOG, 2006). As principais vantagens dos métodos voltamétricos são baixo custo, pequenas quantidades de reagentes, alta sensibilidade e seletividade podendo ser transportado para sistemas portáteis.

1.2.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsortivos. O potencial é variado numa velocidade conhecida atingindo o valor final do potencial desejado, a varredura é revertida ao valor de potencial inicial com a mesma velocidade (Fig. 5).

Figura 5 Técnica da VC, (A) transiente aplicado e (B) resposta.



Fonte: BOCKRIS, 2002.

A partir dos parâmetros eletroquímicos importantes como potenciais de pico anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc}), correntes de pico anódico e catódico (I_{pa} e I_{pc}) e os potenciais de meia onda ($E_{p1/2}$) pode-se diagnosticar e caracterizar o tipo de mecanismo eletroquímico envolvido no processo. A Tabela 4 mostra alguns dos testes diagnósticos obtidos por VC.

Tabela 4 Testes diagnósticos que são obtidos por VC para caracterização de mecanismos eletroquímicos.

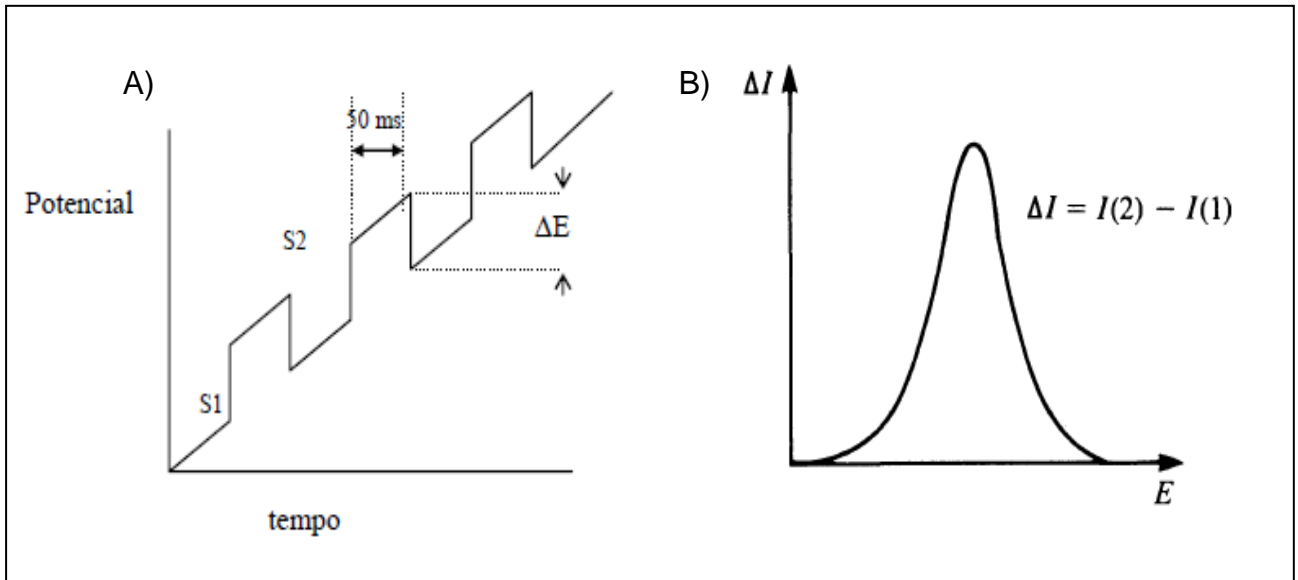
Reversíveis	Irreversíveis	Quase-reversíveis
1- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ mV	1- Ausência de pico reverso	1- $I_p \propto v$
2- $ E_p - E_{1/2} = 59/n$ mV	2- $ E_p - E_{1/2} = 48/n$ mV	2- $ I_{pa}/I_{pc} = 1$
3- $ I_{pa}/I_{pc} = 1$	3 - E_{pc} desloca com aumento da v	3- $\Delta E_p = 58n$ mV e aumenta com v
4- E_p independe de v	4- $I_p \propto v^{1/2}$	4- E_{pc} desloca negativamente com aumento da v
5- $I_p \propto v^{1/2}$		

Fonte: MELO, 2007.

1.2.2 Voltametria de pulso diferencial (VPD)

A VPD é uma técnica em que pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho, ocorrendo a sobreposição de pulsos periódicos sobre uma rampa linear. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (S1) e outra ao final do pulso (S2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, o voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito podendo obter limites de detecção em torno de 10^{-7} a 10^{-8} mol/L (Fig. 6).

Figura 6 Técnica da VPD, A) Esquema da aplicação do potencial. B) Voltamograma obtido por VPD.



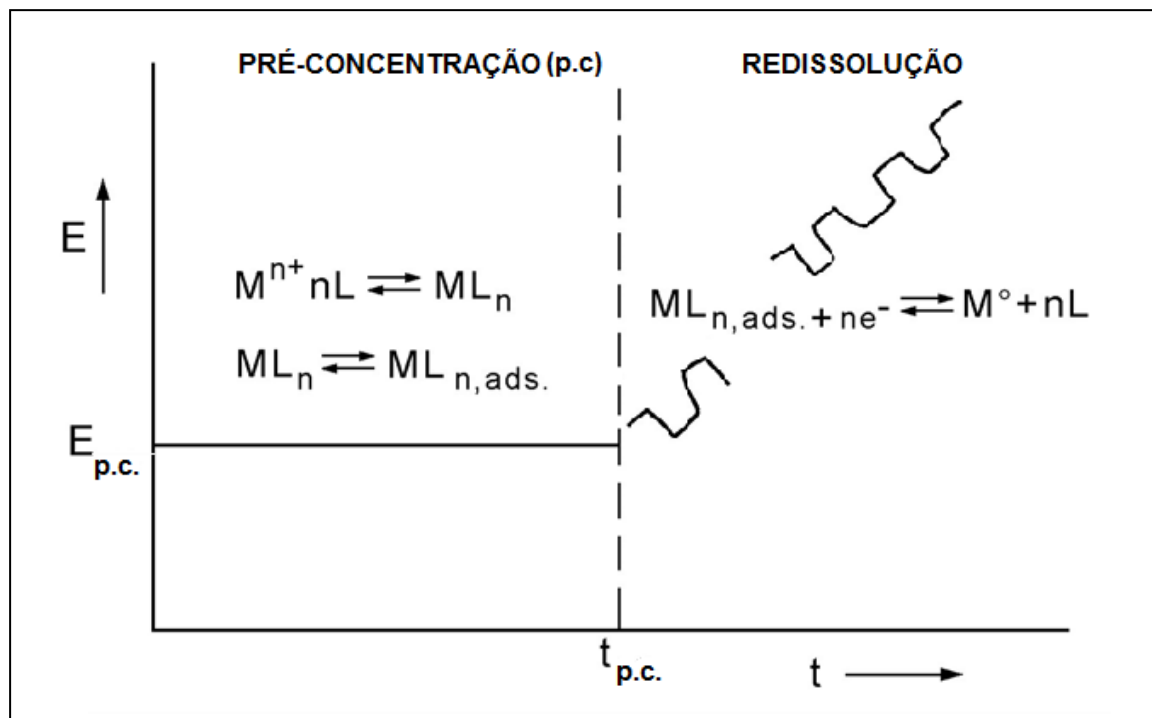
Fonte: BRETT, 1993.

1.2.3 Voltametria adsortiva por redissolução

É uma técnica baseada na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de adsorverem na superfície do material eletrodico. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente na superfície de um eletrodo comum, ou pode-se fazer uso de um eletrodo quimicamente modificado para se conseguir tal adsorção (BRETT, 1993). O método é obtido a partir da pré-concentração (pré-eletrólise) do analito na superfície do eletrodo. Após a pré-concentração o analito é redissolvido (Fig. 7) através de uma técnica voltamétrica (normalmente VPD). O potencial de pré-eletrólise é mantido constante não sendo necessária eletrólise exaustiva, apenas havendo a necessidade otimização do tempo de eletrólise, e a resposta voltamétrica medida podendo obter a concentração do analito (BARD E FAULKNER, 1996). Essa técnica é classificada de acordo com o modo de

redissolução, ou seja, redissolução catódica a partir da redução do analito e redissolução anódica a partir da oxidação do analito.

Figura 7 Etapas de pré-concentração e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um ligante L.



Fonte: BRETT, 1997.

1.2.4 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que determina a corrente que flui através do eletrodo de trabalho como função do tempo em um potencial constante. Esse fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho. Na cronoamperometria são aplicados dois potenciais, primeiro potencial (E_1) é aplicado em uma região onde não ocorre reação com as espécies eletroativas e tem como função carregar a dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho, enquanto que o segundo potencial (E_2) é o potencial onde ocorre a redução ou oxidação das espécies eletroativas (BARD E FAULKNER, 2001).

1.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

1.3.1 Espectrômetria de massas (EM)

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica em que as moléculas na amostra são vaporizadas e um gás inerte as arrasta através da coluna, onde são separadas de acordo com o ponto de ebulição e de afinidade com a coluna (fase estacionária). Moléculas pesadas geralmente movem mais lentamente do que moléculas mais leves, e as moléculas polares mais lentamente do que as não-polares (COLINS, 1997). A temperatura do forno pode ser aumentada para aumentar a volatilidade e mobilidade de moléculas mais pesadas, a fim de obter-las mais facilmente através da coluna (BORGUND, 2007). Esta técnica pode ser acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM), sendo assim, as moléculas separadas na coluna do CG são detectadas por um espectrômetro de massas (EM) que bombardeia moléculas com um feixe de elétrons e registra o resultado na forma de um espectro de íons separados na base da razão massa/carga (m/z) (SILVERSTEIN, 1994). O impacto de elétrons é a técnica de ionização mais comumente usada porque ela geralmente fornece todas as informações espectrais necessárias para a identificação dos compostos, isto quando os tempos de retenção e as estruturas já são conhecidos por investigações prévias (PETERS, 2005).

1.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN é um fenômeno em que o núcleo absorve energia eletromagnética numa região de radiofrequência específica. Essa absorção de energia é quantizada e produz um espectro característico para o composto, sendo a absorção medida pelo espectrômetro de RMN (SILVERSTEIN, 2005). No espectrômetro de transformada de Fourier, a amostra é irradiada por um pulso curto (cerca de ms) e poderoso de rádio frequência, que excita todos os núcleos simultaneamente, e após a excitação os núcleos relaxam produzindo um sinal complexo chamado decaimento livre da indução (FID), no qual um computador

converte as informações que são fornecidas como uma função do tempo (FID) para um formato em função da frequência, através de uma operação matemática chamada Transformada de Fourier, produzindo um espectro em poucos segundos (BENTO, 1997). Neste espectro podem ser explorados, entre outras características, o deslocamento químico (posição do sinal), os acoplamentos (interações) mostrados pelos sinais desdobrados e a área do pico (integração) (HOLLER, 2002).

1.4 Processos de eletrodegradação

1.4.1 Eletrólise

A eletrólise é um processo que força uma reação química a ocorrer na direção não-espontânea pelo uso da corrente elétrica ou potencial controlado por meio de uma fonte externa (potenciostato) que mantém automaticamente o potencial do eletrodo de trabalho em um valor controlado em relação ao eletrodo de referência. Além de ser utilizada na produção de coberturas metálicas, a eletrólise é também utilizada para definir mecanismos de reações eletroquímicas através de análises estruturais e da razão entre os produtos que podem ser elucidados por CG-EM (SKOOG, 2006; ATKINS, 2001; BOCKRIS, 2002). Ao final do processo de eletrólise determina-se a carga total obtida no processo em que 100% da substância eletroativa foi consumida. Podendo, assim, calcular a através das leis de Faraday, a quantidade do material eletrolisado ou o número de elétrons envolvidos na reação (Eq. 1).

$$n = Q \times M/m \times F \quad \text{Eq. 1}$$

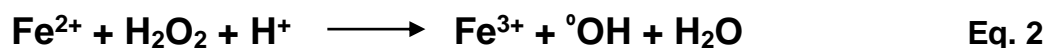
Onde **n** é o número de elétrons, **Q** a carga líquida (coulombs), **M** a massa molar da substância eletroativa (g/mol), **m** a massa (g) e **F** a constante de faraday (96485 C/mol).

1.4.2 Eletro-fenton

Os processos oxidativos avançados (POAs) baseiam-se na geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, sendo bastante utilizados na degradação de contaminantes. Esses processos podem ser combinados em diversos tipos de sistemas (Tabela 4): químico, fotoquímicos e fotocatalíticos (OTURAN, 2009). Dentre os POAs destaca-se o processo eletro-fenton, que se baseia na geração dos radicais hidroxilas a partir dos reagentes fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) que é gerado eletroquimicamente no cátodo (BRILLAS, 2009). O processo eletrofenton têm como vantagens (JIANG, 2007):

- A produção de peróxido de hidrogênio *in-situ* evitando seu armazenamento e transporte;
- Alta taxa de degradação devido à regeneração contínua de íons ferrosos;
- Pequenas quantidades de reagentes;
- O uso de eletricidade como fonte de energia limpa.

A Equação 2 mostra a geração dos radicais hidroxilas a partir dos reagentes fenton (reação de fenton convencional).



Eletroquimicamente esse processo ocorre conforme mostra as equações 3, 4 e 5. A Figura 8 mostra o esquema do processo eletro-fenton na formação contínua do radical hidroxila e também a regeneração dos íons ferrosos e a formação de peróxido de hidrogênio que são gerados simultaneamente no cátodo. Esse processo ocorre em meio ácido com o pH abaixo de 3 devido a precipitação dos íons ferrosos na forma de hidróxido.



No ânodo ocorre a geração de oxigênio gasoso através da oxidação da água (Eq. 5)

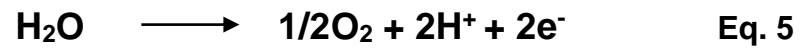
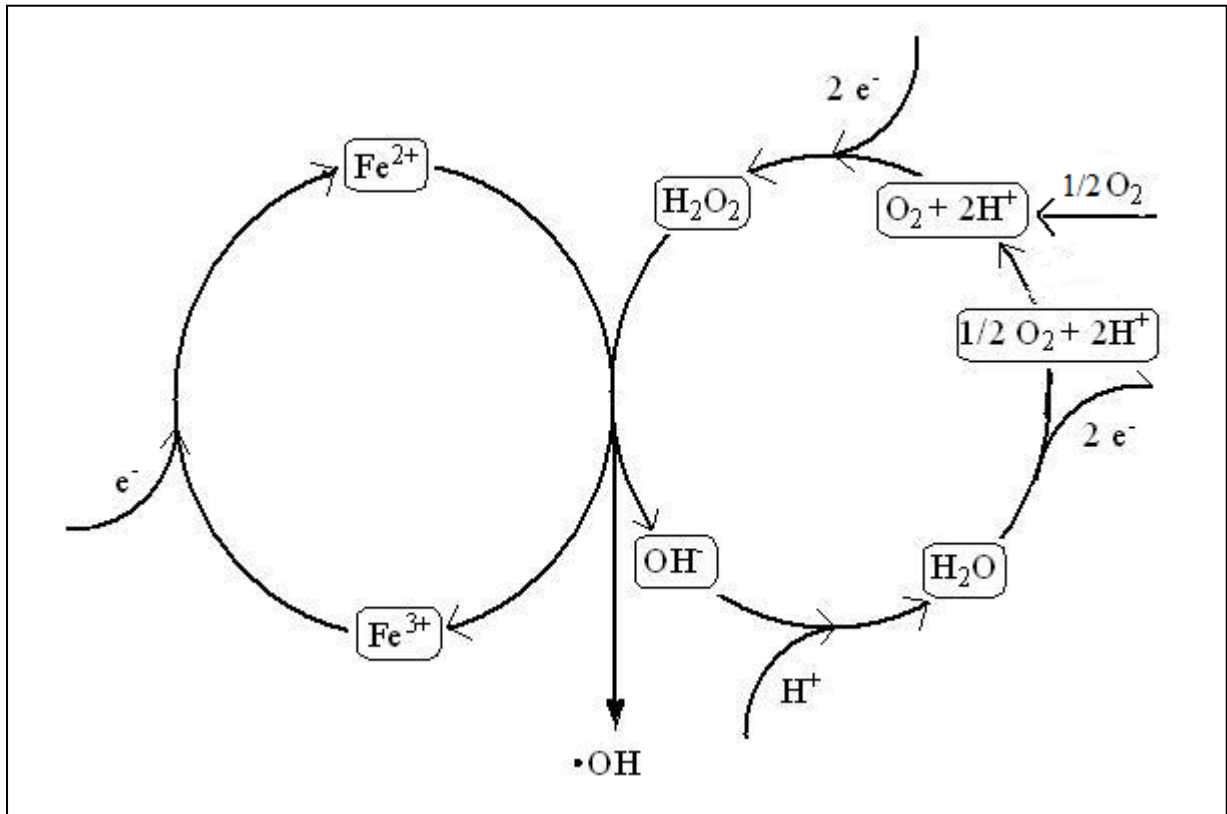


Figura 8 Esquema da geração contínua do radical hidroxila por eletro-fenton



Fonte: Adaptada de MELO, 2007.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Estudar o comportamento eletroquímico dos agroquímicos TMX e MP e quantificá-los em diferentes eletrodos; avaliar a degradação do TMX por eletrólise e processos oxidativos avançados (eletro-fenton).

2.2 Específicos

- Estudo eletroquímico do TMX em diferentes eletrodos utilizando as técnicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria de Redissolução;
- Estudo eletroquímico do MP em diferentes eletrodos utilizando as técnicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria de Redissolução para avaliar a interação desse agroquímico com o eletrodo modificado com quitosana-Ag⁺;
- Determinação da quantidade de elétrons envolvidos no processo de redução do TMX através da coulometria e eletrólise exaustiva;
- Degradação do TMX por processo eletro-fenton.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Preparações auxiliares

3.1.1 Purificação do tiametoxam (TMX)

Para as análises de eletrólise e eletro-fenton foi necessário purificar o TMX a partir do produto comercial (Actara 25 g), devido ao uso de maior quantidade para estas análises e também pelo alto custo do TMX puro (Aldrich). Inicialmente 5 g do Actara 25 g foram colocados em um erlenmeyer com acetona (20 mL) e deixados sob agitação por 1 hora (Rigitano, 2009 adaptada). A mistura foi filtrada e o filtrado foi levado ao rotavapor BÜCHI461 Batch – tipo RE1115 para remoção do solvente, obtendo-se o TMX (sólido branco). A caracterização do TMX foi realizada por análise de ressonância magnética nuclear (RMN), Bruker Avance, RMN de ^1H e ^{13}C e a pureza verificada por ponto de fusão MPAQF-301 – Microquímica.

3.1.2- Preparo da solução tampão

As análises eletroquímicas foram realizadas em solução tampão, na qual variou o pH entre 3,0 e 12,0. As soluções foram preparadas de acordo com a tabela 5 medindo o pH num pHmetro mod. MAPA 200, série 0113992 da Quimis.

Tabela 5 Tampões para eletrólito de suporte.

Eletrólito (mL)	C (mol/L)	Eletrólito (mL)	C (mol/L)	pH
NaOAc (3,7)	0,2	+ HOAc (46,3)	0,2	3,0
NaOAc (13,2)	0,2	+ HOAc (36,8)	0,2	4,0
NaOAc (41,2)	0,2	+ HOAc (8,8)	0,2	5,0
Na_2PO_4 (6,15)	0,2	+ NaH_2PO_4 (43,85)	0,2	6,0
Na_2PO_4 (30,5)	0,2	+ NaH_2PO_4 (19,5)	0,2	7,0
Na_2PO_4 (47,35)	0,2	+ NaH_2PO_4 (2,65)	0,2	8,0
NaHCO_3 (50,0)	0,2	+ NaOH (13,18)	0,1	10,0
KCl (25)	0,2	+ NaOH (6,0)	0,2	12,0

Fonte: Autor, 2011.

3.1.3 Preparo da solução estoque de TMX

A solução estoque de TMX (291,71 g/mol) foi preparada em água milli-Q numa concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

3.1.4 Síntese da quitosana- Ag^+ (QT- Ag^+)

Foi preparada num balão volumétrico contendo 250 mL de solução tampão acetato (pH = 6,0), 63 mg de nitrato de prata e 500 mg de quitosana, deixando sob agitação em banho-maria a 30°C por 72 horas. Depois a solução foi filtrada a vácuo obtendo-se os flocos de quitosana- Ag^+ (Fig. 9). A caracterização foi feita através da análise por RMN- ^{109}Ag . A figura 9 mostra a QT- Ag^+ imersa em HCl 0,1 mol/L confirmando qualitativamente a presença de Ag^+ devido a formação de precipitado com íons Cl^- .

Figura 9 Flocos de QT- Ag^+ imersa em HCl 0,1 mol/L.



Fonte: Autor, 2011.

3.1.5 Preparo do gel de quitosana

Foi preparado através da dissolução, sob 2 horas de agitação, de 10 mg de quitosana em 1 mL de solução de ácido acético a 1 %.

3.1.6 Preparo do gel de quitosana-Ag⁺

Foi preparado através da dissolução, sob 2 horas de agitação, de 10 mg de quitosana-Ag⁺ em 1 mL de solução de ácido acético a 1 % (m/v).

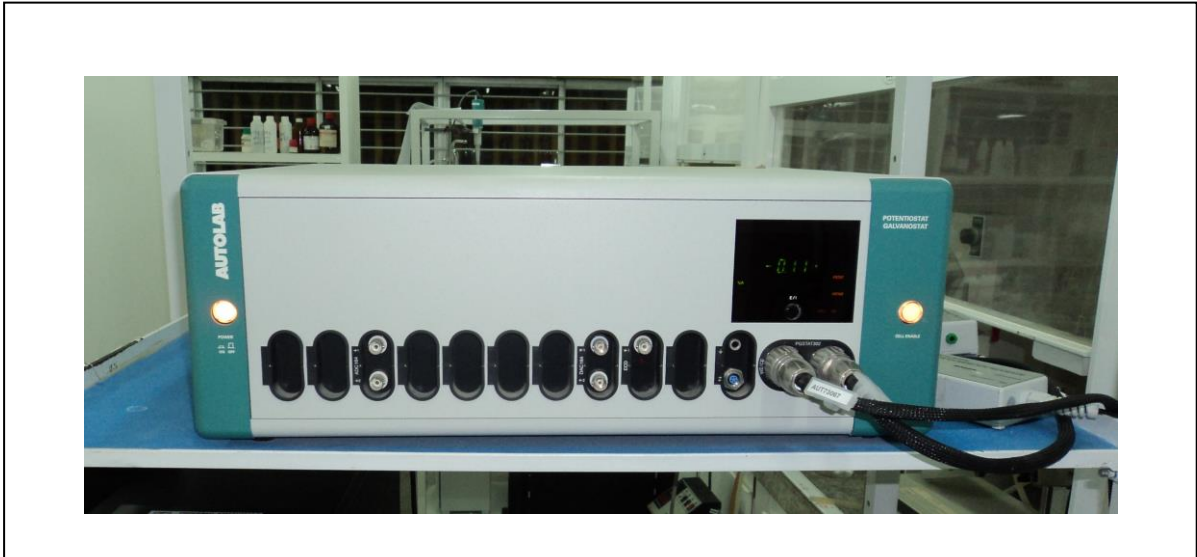
3.1.7 Preparo da dispersão de nanotubos de carbono (NTC)

Foram pesados 1 mg de NTC camadas múltiplas num empendorf e dispersado em 1 mL de dimetilformamida (DMF), sob 2 horas no ultrassom.

3.2 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato Autolab PGSTAT 20 (Fig. 10) num sistema de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo ou eletrodo de ouro (BAS, diâmetro de 3mm) ou eletrodos modificados com quitosana, QT-Ag⁺ ou NTC como eletrodos de trabalho, eletrodo de platina como auxiliar e como eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl⁻ (0,1 mol/L). O sistema foi desaerado com fluxo de N₂(l) por 10 minutos para eliminar o O₂ dissolvido que possui potencial de redução (-0,6V).

Figura 10 Potenciostato Autolab PGSTAT20.



Fonte: Autor, 2011.

3.2.1 Limpeza dos eletrodos carbono vítreo e ouro

Os eletrodos de carbono vítreo (BAS) e de ouro (BAS) foram polidos com alumina ($0,3 \mu\text{m}$) e lavados com água; posteriormente os eletrodos foram levados ao ultrassom por 30 s em etanol para remoção das partículas residuais.

3.2.2 Voltametria cíclica (VC)

A **VC** foi realizada na faixa de potencial (E_p) de 0 a $-1,5 \text{ V}$ (região catódica) em eletrodo de carbono vítreo, utilizando solução de **TMX** a $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ preparada em tampão fosfato pH 7,0.

3.2.3 Voltametria de pulso diferencial (VPD)

A **VPD** foi realizada em tampão fosfato pH 7,0, utilizando solução estoque em meio aquoso de **TMX** a 1×10^{-2} mol/L, na qual foram adicionadas alíquotas variando a concentração de 10 a 100 μ mol/L para construção das curvas analíticas.

3.2.4 Voltametria adsortiva por redissolução (VAR)

A VAR foi realizada em tampão fosfato pH 7,0 utilizando solução estoque em meio aquoso de **TMX** e **MP** ambos a 1×10^{-2} mol/L, na qual foram adicionadas alíquotas variando a concentração de ambos os analitos. Para análises desses analitos foram otimizados os tempos de pré-concentração variando de 10 a 90 segundos (s).

3.2.5 Eletrólise

A eletrólise foi realizada em cela dividida com feltro de carbono modelo KFA5 marca SEECIL carbon como eletrodo de trabalho (área 3 x 2cm), espiral de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl⁻ (0,1 mol/L) em tubo capilar de Luggin com vycor na extremidade (Figura 11). Uma solução tampão fosfato (20 mL) de pH = 7,0 foi adicionada a cela e desaerada com fluxo de nitrogênio gasoso por 10 minutos. Em seguida, iniciou-se a pré-eletrólise dessa solução durante 3 minutos para estabilizar o sistema, após isso foram adicionados 10 mg do **TMX** (purificado conforme item 3.1.1, pág. 18). O processo foi realizado com fluxo de N₂(g) sob agitação e acompanhado por voltametria cíclica. Após o término da eletrólise o produto foi extraído com acetato de etila (2 x 20mL) e depois analisado por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM).

Figura 11 Esquema da cela de eletrólise com eletrodo de feltro de carbono.



Fonte: Autor, 2011.

3.3 Eletro-fenton

A eletrólise foi conduzida numa cela eletroquímica num sistema de três eletrodos controlado por um potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 20. O eletrodo de trabalho foi o feltro de carbono de área $6,0 \text{ cm}^2$ (KFA5 marca SEECIL carbon), espiral de platina como eletrodo auxiliar e o eletrodo de referência Ag/AgCl/ Cl^- (0,1 mol/L) em tubo capilar de Luggin com vycor na extremidade. A solução aquosa do tiametoxam foi preparada numa concentração de 200 ppm. Antes da eletrólise foi borbulhado O_2 (g) por 5 minutos para saturar a solução aquosa que ficou sob agitação continuamente por um agitador magnético. Adicionou-se sal de Mohr (20 ppm, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi introduzida na solução antes de iniciar a

eletrólise. O pH foi ajustado entre 2,5 e 3,0 com solução de H_2SO_4 a 0,5 mol/L. O potencial do eletrodo foi fixado em -0,6 V e -1,2 V. As alíquotas de 20 mL foram retiradas do sistema eletródico em intervalos de tempo de eletrólise (5; 30; 50; 80; 100; 110 minutos) e analisados por COT (SHIMADZU).

3.4 Análises por RMN

Os espectros de RMN unidimensionais (^1H , ^{13}C e ^{109}Ag) foram realizados no espectrômetro BRUKER AVANCE (400 MHz para ^1H , 100 MHz para ^{13}C e 18,62 MHz para ^{109}Ag). Os deslocamentos químicos foram expressos em escala de δ (delta) e os espectros foram calibrados pelo deslocamento químico dos respectivos padrões de referência: tetrametil silano (TMS) para ^1H e ^{13}C , e nitrato de prata (AgNO_3) para ^{109}Ag .

3.5 Análise por CG-EM

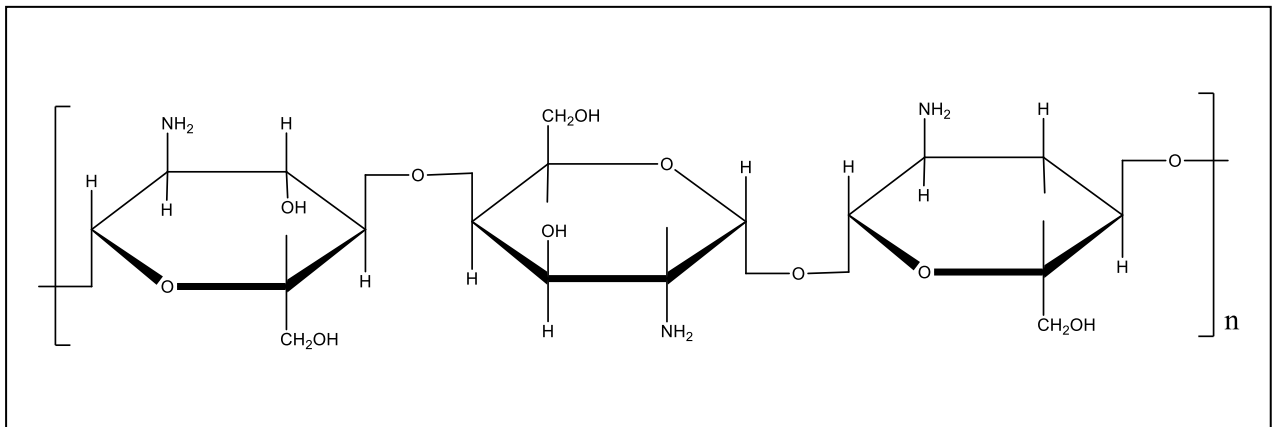
As análises por **CG-EM** foi realizada em aparelho Shimatzu, **CG 17 A**, acoplado a **CG/EM- QP5050A** com injetor split/splitless. O aparelho operou com coluna capilar apolar DB-5 (30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm de espessura do filme), tendo Hidrogênio como gás de arraste (1 mL/min) na pressão inicial de 50 Kpa. Programa de temperatura: 40°C (2 min), 10°C/min até 200°C, 4°C/min, 310°C, 20 min. O volume injetado foi de 1 μL da amostra em acetato de etila e as condições do detector de captura iônica operando por impacto eletrônico e energia de impacto de 70 eV; velocidade 1000; intervalo de varredura de 0,50 fragmentos/s e fragmentos detectados de 40 a 500 Da.

3.6 Eletrodo Modificado

3.6.1 Eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana (CV/QT)

Adicionou-se 10 μL do gel de quitosana (Fig. 12) na superfície do eletrodo de carbono vítreo (Fig. 10) secando-o com $\text{N}_2(\text{g})$ formando um filme, em seguida o mesmo foi usado nas análises voltamétricas.

Figura 12 Estrutura molecular da quitosana.

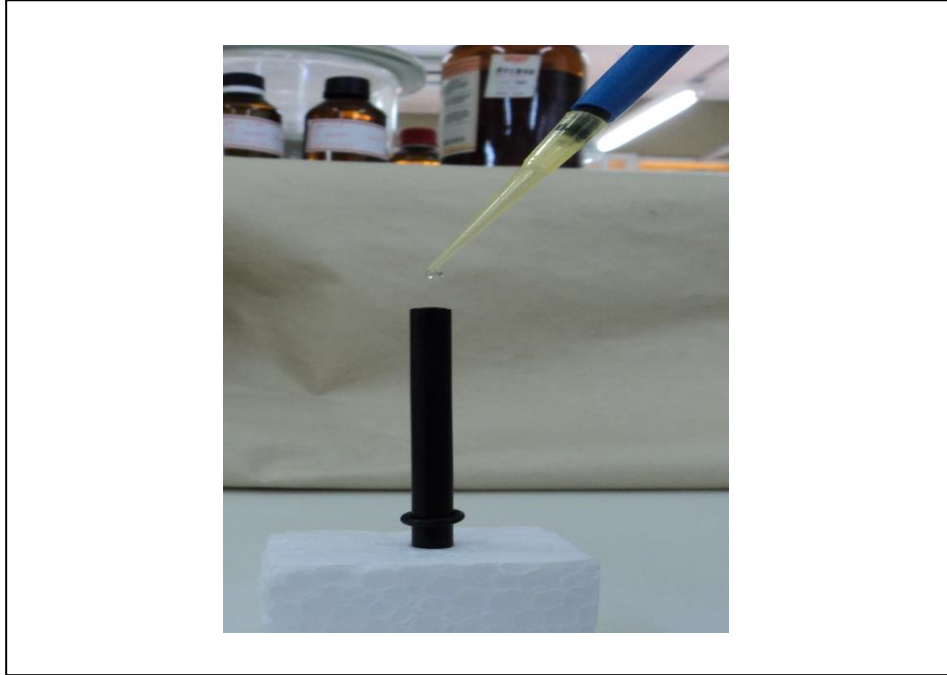


Fonte: Autor, 2011.

3.6.2 Eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana- Ag^+ (CV/QT- Ag^+)

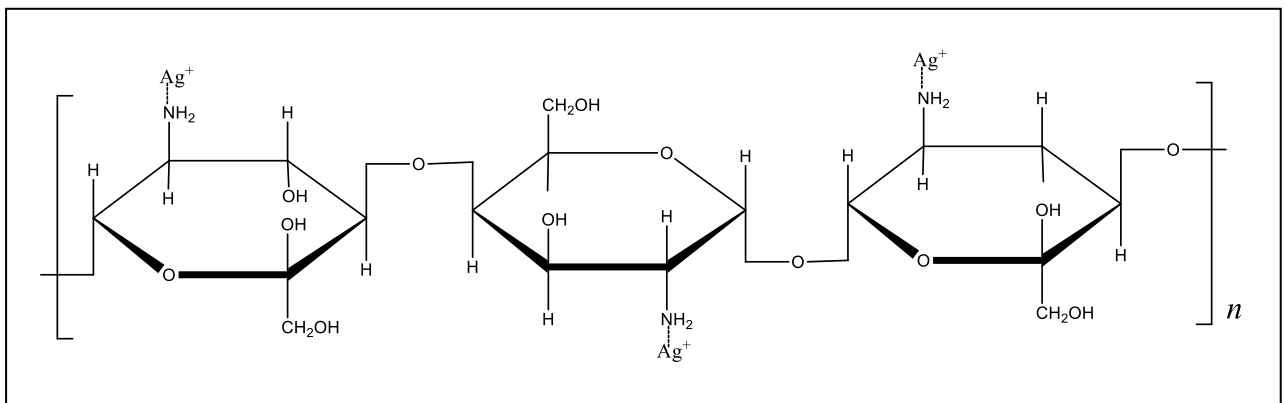
Adicionou-se 10 μL do gel de quitosana- Ag^+ (Fig. 14) na superfície do eletrodo de carbono vítreo (Fig. 13) secando-o com $\text{N}_2(\text{g})$ formando um filme, em seguida o mesmo foi usado nas análises voltamétricas.

Figura 13 Modificação no eletrodo de carbono vítreo com gel de quitosana ou gel de QT- Ag^+ .



Fonte: Autor, 2011.

Figura 14 Estrutura do complexo QT- Ag^+ .



Fonte: Autor, 2011.

3.6.3 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono (CV/NTC)

Adicionou-se dez volumes de 1 μL da dispersão de nanotubos de carbono na superfície do eletrodo de carbono vítreo, sendo o mesmo levado à estufa (80 °C) por 5 minutos após cada adição formando um filme em sua superfície, em seguida o mesmo foi usado nas análises voltamétricas.

3.6.4 Camada de prata em eletrodo de ouro (K'OWINO, 2003)

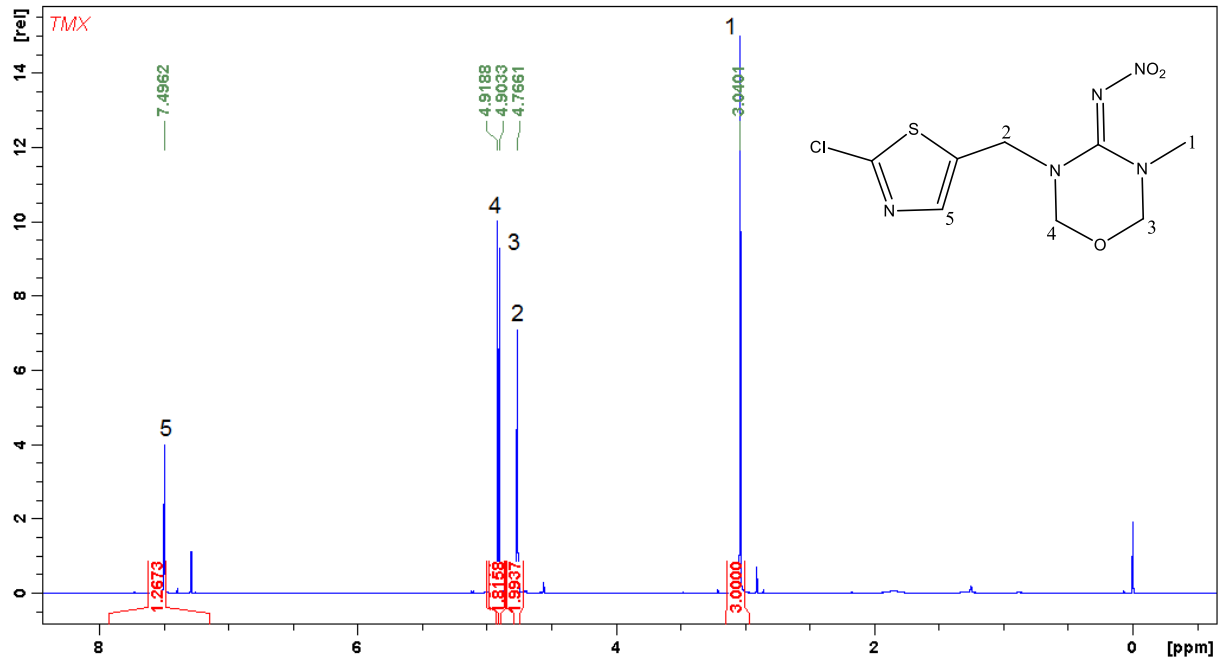
Depositou-se Ag eletroquimicamente em eletrodo de ouro usando solução de AgNO_3 1,0 mmol/L através da técnica de cronoamperometria fixando o potencial em 303 mV (49,90 s) e 503 mV (10,11 s). Após a deposição o eletrodo foi usado nas análises eletroquímicas e a modificação foi caracterizada por voltametria cíclica aplicando-se o potencial de -0,3 a +0,7 V.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do tiametoxam (TMX)

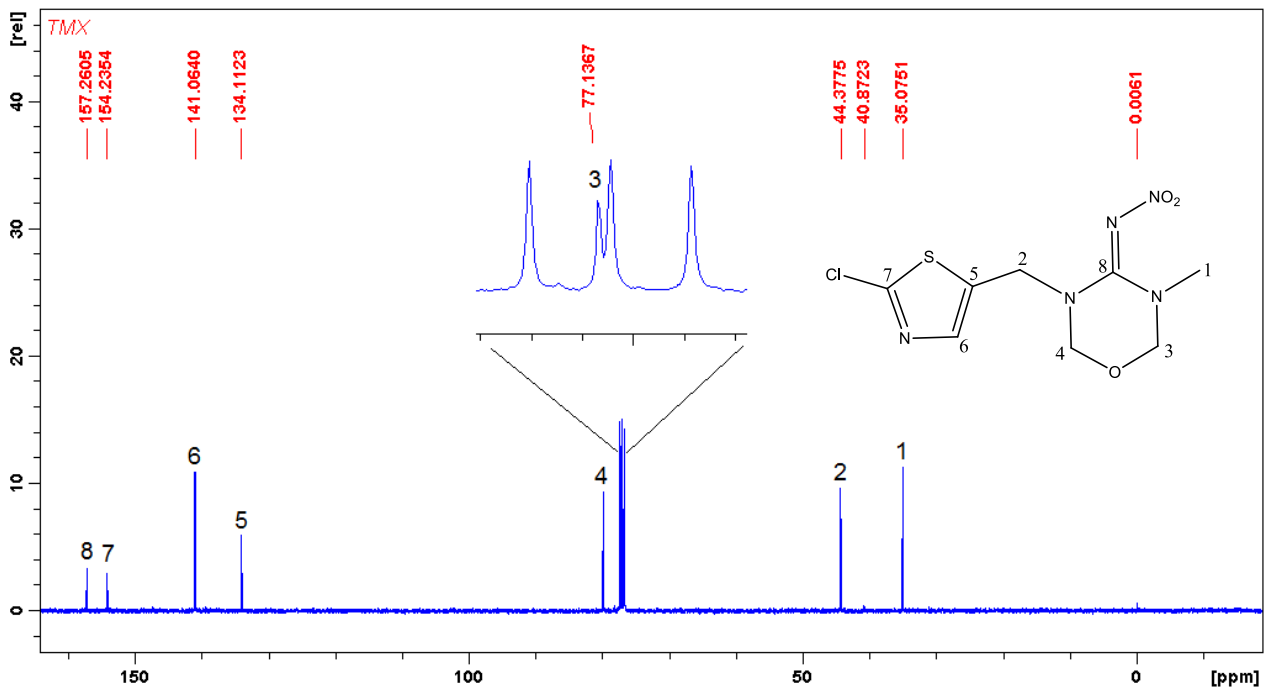
A análise do espectro de RMN – ^1H (Fig. 15) do TMX obtido numa frequência de 400 MHz em CDCl_3/TMS mostra 5 sinais em forma de singletos, sendo o de $\delta = 3,04$ ppm referente a prótons de metila ligada ao nitrogênio não hidrogenado; $\delta = 4,76$ ppm atribuído a hidrogênios metilênicos ligado ao nitrogênio não hidrogenado; $\delta = 4,90$ e $4,91$ ppm são referentes aos prótons metínicos ligados ao oxigênio; enquanto que o $\delta = 7,49$ ppm atribuído ao próton tiazólico. Os valores das integrações confirmam os ^1H do TMX (Fig. 15). A análise do espectro de RMN - ^{13}C (Fig. 16) do TMX obtido numa frequência de 100 MHz em CDCl_3/TMS confirma os 8 sinais de ^{13}C , sendo o de $\delta = 35,07$ ppm referente a metila ligada ao nitrogênio não hidrogenado; $\delta = 44,37$ ppm atribuído a carbono metilênico ligado ao nitrogênio não hidrogenado; $\delta = 77,13$ (próximo ao tripleto do solvente CDCl_3) e $79,92$ ppm são referentes a carbonos metínicos ligados ao oxigênio; $\delta = 134,11$ ppm atribuído ao carbono metínico ligado ao enxofre do tiazol; $\delta = 141,06$ ppm referente ao carbono metínico ligado ao nitrogênio do tiazol; $\delta = 154,23$ ppm atribuído ao carbono ligado a cloro, enxofre e nitrogênio simultaneamente, enquanto que o $\delta = 157,26$ ppm refere-se ao carbono ligado a nitrogênios da oxadiazina. Os espectros junto com a estrutura do TMX com os sinais identificados esclarecem melhor os sinais dos espectros de RMN, e com isso concluímos que o TMX foi purificado. O ponto de fusão entre 139°C e 140°C corrobora com esse estudo de caracterização e purificação.

Figura 15 Espectro de RMN - ^1H do TMX obtido após purificação do produto comercial.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 16 Espectro de RMN - ^{13}C do TMX obtido após purificação do produto comercial.

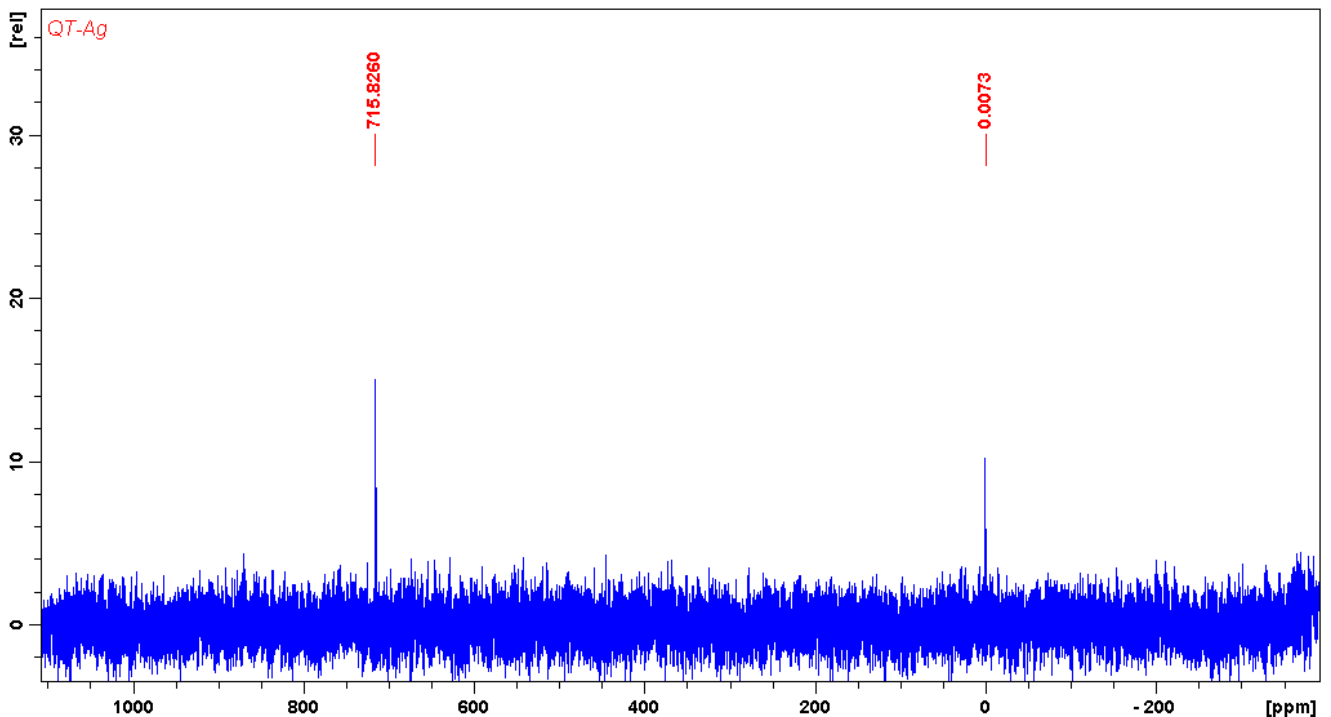


Fonte: Autor, 2011.

4.2 Caracterização do gel de quitosana-Ag⁺ (QT-Ag⁺)

Segundo *Yoshizuka et al (2000)*, a Ag está ligada ao grupo amina no complexo QT-Ag⁺. No entanto, houve a necessidade de caracterizar o complexo na forma de gel no qual foi usado posteriormente como modificador no eletrodo CV. Essa caracterização foi feita através da análise de RMN-¹⁰⁹Ag obtido numa frequência de 18,62 MHz em D₂O/AgNO₃ apresentando 2 sinais em forma de singletos, sendo um em $\delta = 0$ ppm referente ao padrão de referência AgNO₃ e o outro em $\delta = 715$ ppm referente a ¹⁰⁹Ag ligada ao grupo amina. A faixa de frequência que corresponde a Ag-N é de 250 a 750 ppm (Zangger, 1999). Esse resultado mostra que não houve a descomplexação da Ag no complexo QT-Ag⁺ na forma de gel, corroborando com a proposta de *Yoshizuka et al (2000)*.

Figura 17 Espectro de RMN-¹⁰⁹Ag do gel de QT-Ag⁺ em D₂O/AgNO₃.



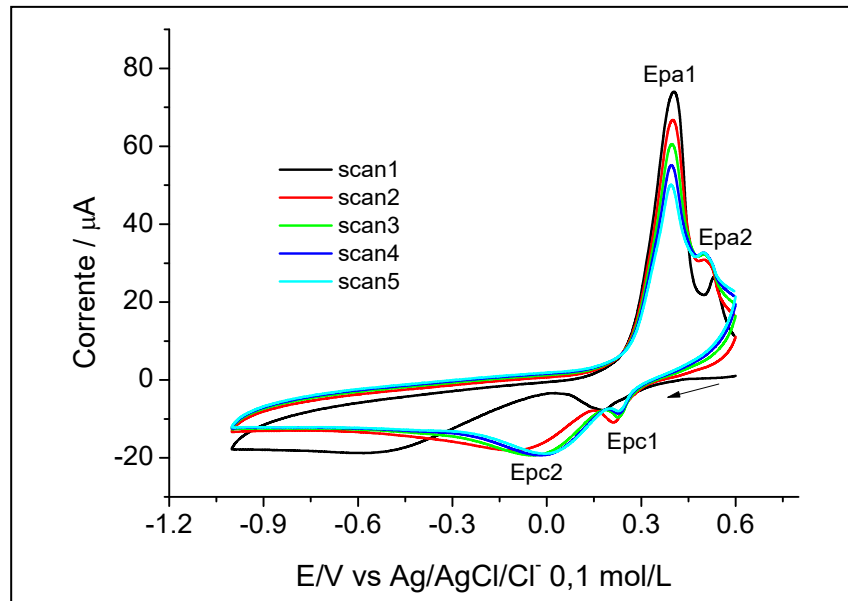
Fonte: Autor, 2011.

4.3 Caracterização do eletrodo CV/QT-Ag⁺

O eletrodo CV foi modificado com gel de QT-Ag⁺ (conforme item 3.6.3. pág. 25) para as eletroanálises dos agroquímicos TMX e MP. Após a caracterização desse gel por RMN - ¹⁰⁹Ag, analisou-se o eletrodo CV/QT-Ag⁺ por VC varrendo de +0,6 a -1,0V (pH = 7,0) numa velocidade de varredura de 100 mV/s no intuito de caracterizar a Ag⁺ nesse eletrodo. O voltamograma cíclico (Fig. 18) apresentou quatro picos sendo dois picos de redução Epc1 = +0,221 V e Epc2 = -0,05 V e dois picos de oxidação Epa1 = +0,402 V e Epa2 = +0,512 V.

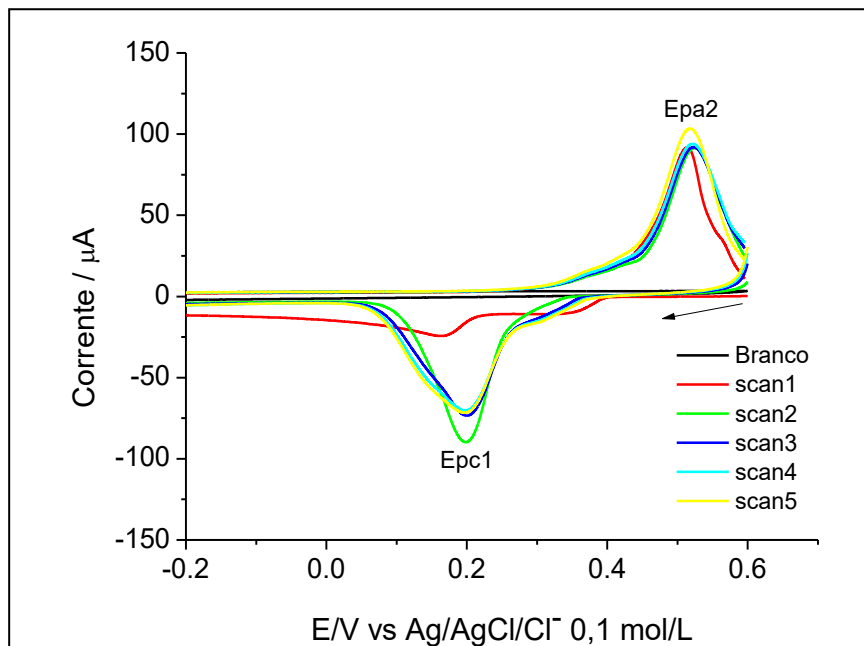
Para melhor entender o sistema CV/QT-Ag⁺ resolveu-se fazer uma análise por VC a 100 mV/s com eletrodo CV com AgNO₃ a 0,1 mmol/L em NaNO₃ como eletrólito de suporte, o tampão fosfato não foi usado porque precipita formando Ag₃PO_{4(s)}. A Figura 19 mostra o voltamograma cíclico apresentando duas ondas reversíveis Epc1 = +0,201 V e Epa2 = +0,500 V, correspondentes ao sistema redox Ag⁰/Ag⁺. Portanto, a partir desta análise constatou-se que os picos Epc2 e Epa2 da análise feita com eletrodo CV/QT-Ag⁺ são referentes ao sistema redox Ag⁰/Ag⁺ indicando que no gel de QT-Ag⁺ existe a presença de Ag⁺ livre sem estar complexado obtendo o sistema redox para QT-Ag⁺ e Ag⁺ totalizando quatro picos, as Equações 6, 7, 8 e 9 a seguir demonstram o sistema eletrodo CV/QT-Ag⁺ da Figura 18.

Figura 18 Voltamograma cíclico do eletrodo CV/QT-Ag⁺, $v = 100$ mV/s; tampão fosfato pH = 7,0.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 19 Voltamograma cíclico do AgNO₃ em eletrodo CV, $v = 100$ mV/s.



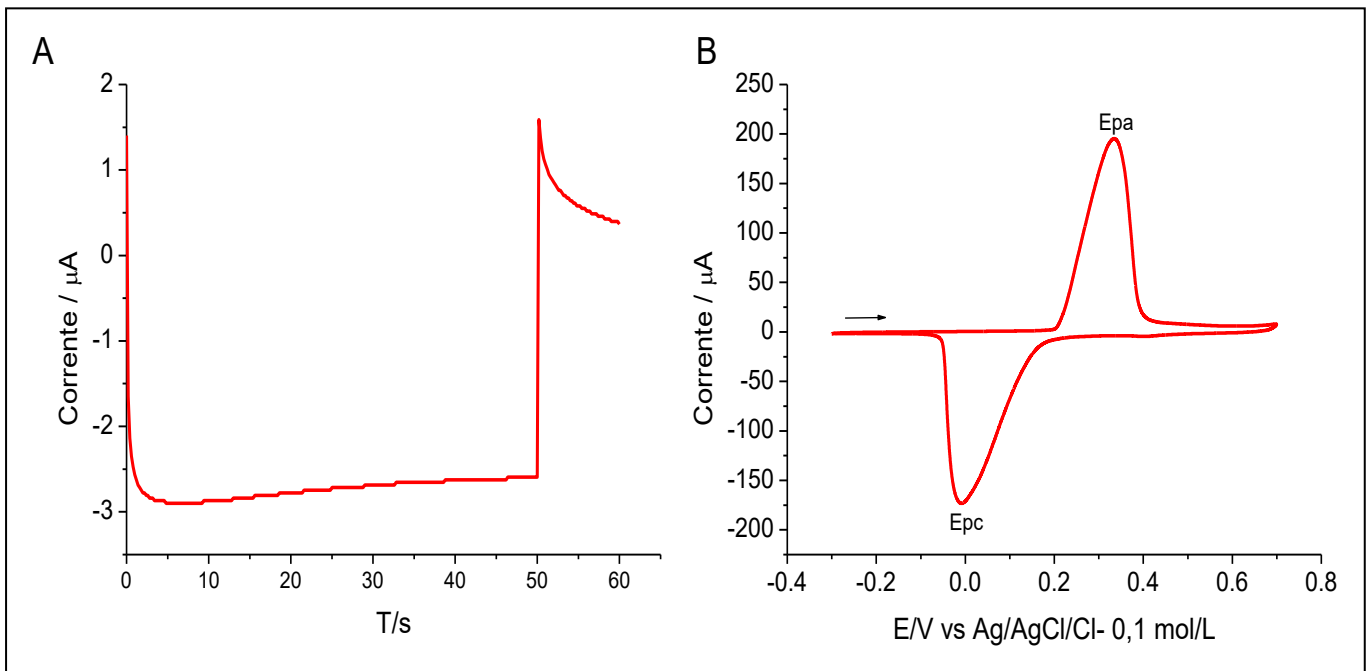
Fonte: Autor, 2011.



4.4 Caracterização do eletrodo Au-Ag

O eletrodo de Au foi modificado com Ag° eletroquimicamente através da técnica de cronoamperometria fixando o potencial em 303 mV (49,90 s) e 503 mV (10,11 s) (Fig. 20-A) segundo a metodologia (item 3.6.4) de K'Owino e colaboradores (2003). Para caracterizar a presença de Ag no eletrodo Au-Ag foi feita uma varredura em VC na faixa de potencial de -0,3 a +0,7 V, o voltamograma cíclico na figura 20-B mostra o par de picos redox da Ag confirmando a presença da camada de Ag° na superfície do eletrodo de Au após a modificação eletroquímica conforme mostra as equações 10 e 11.

Figura 20 (A) Cronoamperograma obtido da deposição de Ag no eletrodo de Au em AgNO_3 1,0 mmol/L fixando o potencial em 303 mV (49,90 s) e 503 mV (10,11 s). **(B)** Voltamograma cíclico do eletrodo Au-Ag em tampão fosfato pH = 7,0, $\nu = 100$ mV/s.



Fonte: (Autor, 2011)



4.5 Estudos eletroquímicos do tiametoxam (TMX) e metil paration (MP)

4.5.1 Estudo eletroquímico do TMX

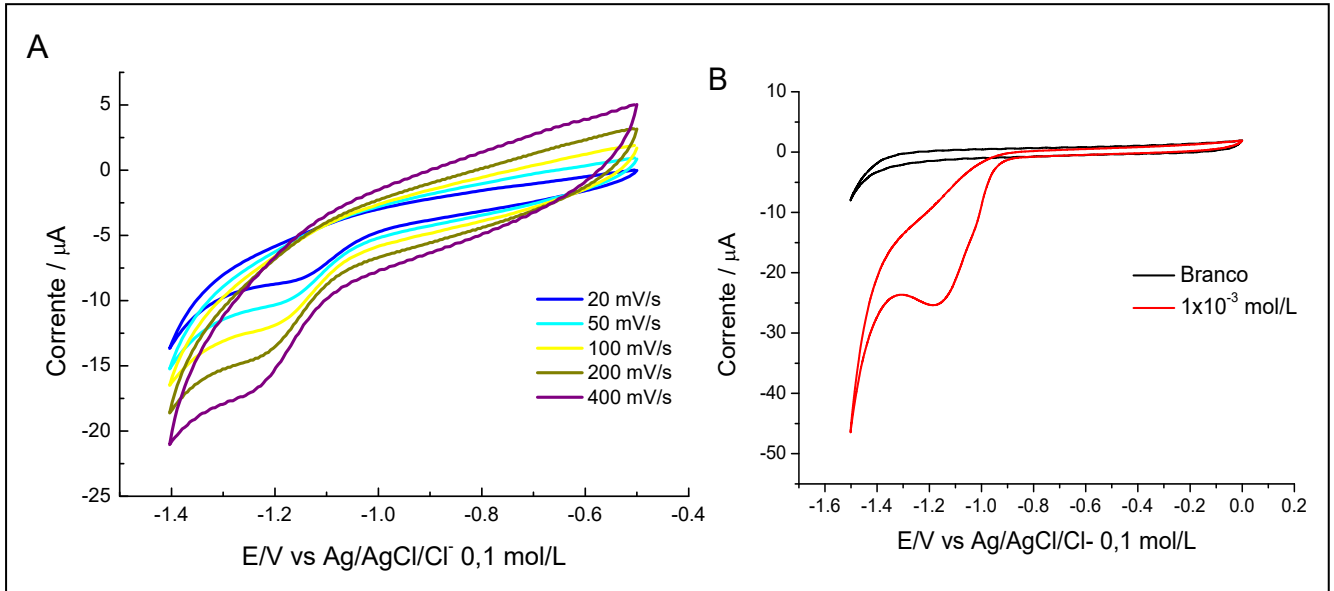
Para análise qualitativa de processos eletroanalíticos usa-se **VC** como técnica principal, pois a partir desta técnica é possível estudar mecanismos e velocidades de processos redox. O estudo do **TMX** por **VC** em eletrodo de **CV** apresentou uma onda catódica (**E_{pc}** = -1,14 V) para velocidade de varredura (**v**) de 100 mV/s referente a redução do grupo nitro (Fig. 21). A análise do efeito da velocidade de varredura evidencia um sistema irreversível (**E_{pc}** varia com a **v**) de natureza difusional devido a corrente de pico catódica (**l_{pc}**) ser diretamente proporcional a **v^{1/2}**, ocorrendo a protonação após a transferência de elétrons. Os dados da tabela 6 e os gráficos (Fig. 23) de **l_{pc}** vs **v^{1/2}**, **l_{pc}** vs **v**, **l_{pc}** vs **log v**, **l_{pc}/v^{1/2}** vs **v**, **E_{p/2}** vs **log v**, relativo a redução do grupo nitro (Fig. 22) confirmando o tipo de mecanismo **EC**, que significa em um mecanismo eletródico com reação química acoplada consistido de etapa única (BARD e FALKNER; 1996).

Tabela 6 Parâmetros eletroquímicos avaliados pelo estudo da velocidade de varredura do **TMX**.

v(mVs⁻¹)	v^{1/2}(mVs⁻¹)	-E_{pc} (V)	-l_{pc} (μA)	-E_{p/2} (V)	-(E_p - E_{p/2})	l_{pc}/v^{1/2}
10	3,16	1,12	0,82	1,07	0,056	0,259
20	4,47	1,14	1,05	1,09	0,057	0,235
35	5,92	1,15	1,08	1,10	0,052	0,184
50	7,07	1,16	1,17	1,11	0,052	0,159
75	8,66	1,17	1,26	1,12	0,054	0,141
100	10,00	1,17	1,31	1,13	0,048	0,131
200	14,14	1,21	1,54	1,15	0,058	0,109
300	17,32	1,21	1,40	1,16	0,054	0,080
400	20,00	1,22	1,89	1,17	0,059	0,094
500	22,36	1,22	1,89	1,17	0,053	0,085

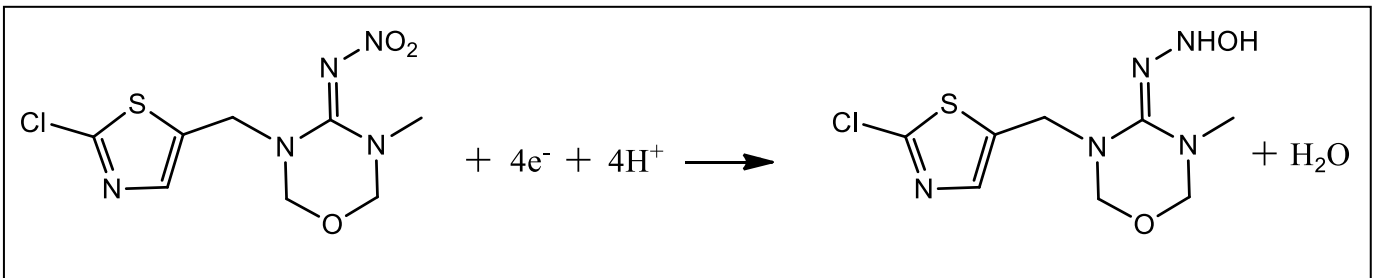
Fonte: Autor, 2011.

Figura 21 (A) Voltamograma cíclico obtido por efeito da velocidade de varredura de pico do **TMX** a 1×10^{-4} mol/L. **(B)** VC do TMX a 1×10^{-3} mol/L em toda faixa da redução. $v = 100$ mV/s; tampão fosfato pH = 7,0 em eletrodo CV.



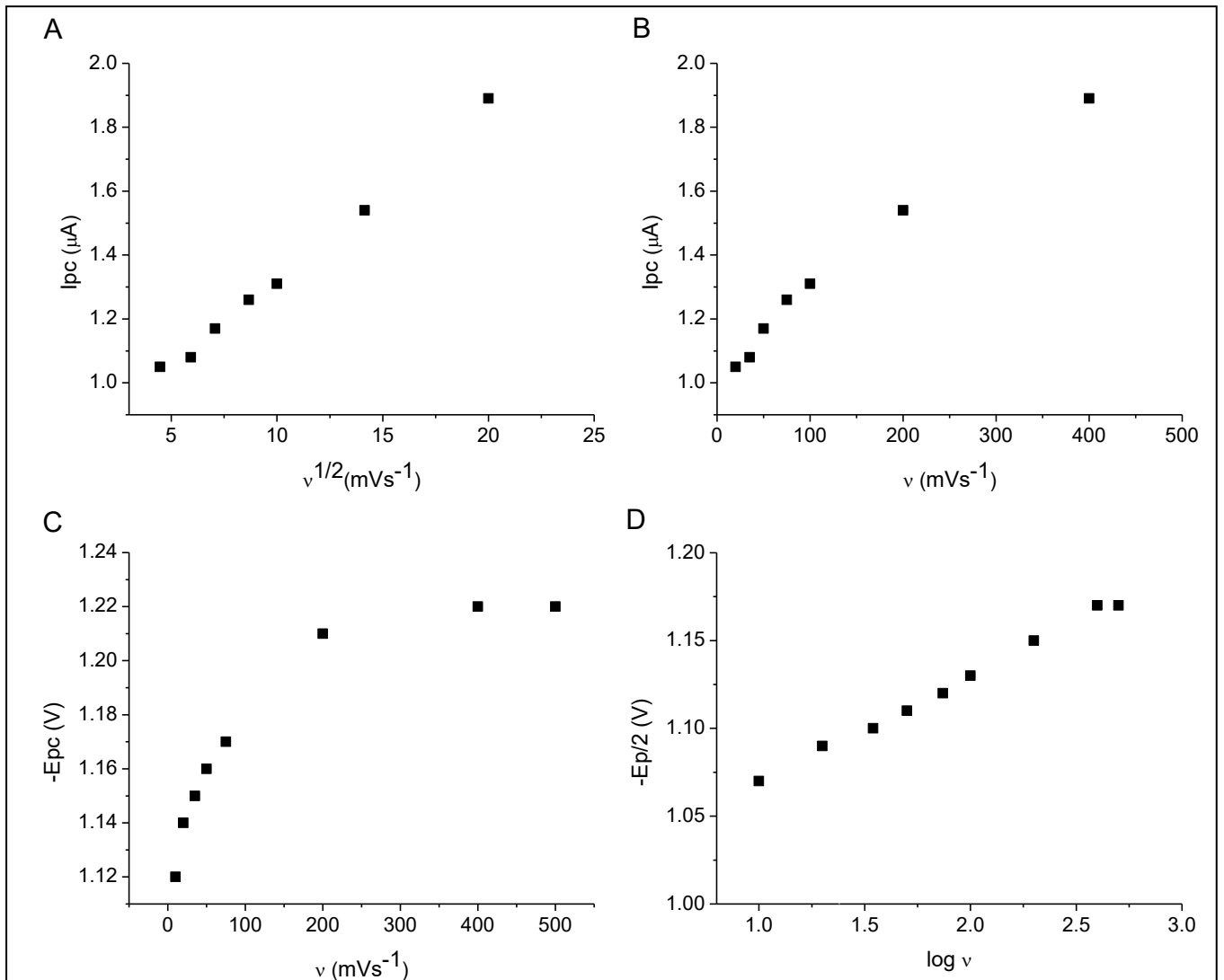
Fonte: Autor, 2011.

Figura 22 Esquema do provável mecanismo de eletroredução do TMX.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 23 Gráficos do TMX (1×10^{-4} mol/L) em tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), em eletrodo CV. **A:** i_{pc} vs $v^{1/2}$, **B:** i_{pc} vs v , **C:** $-E_{pc}$ vs v , **D:** $E_p/2$ vs $\log v$.

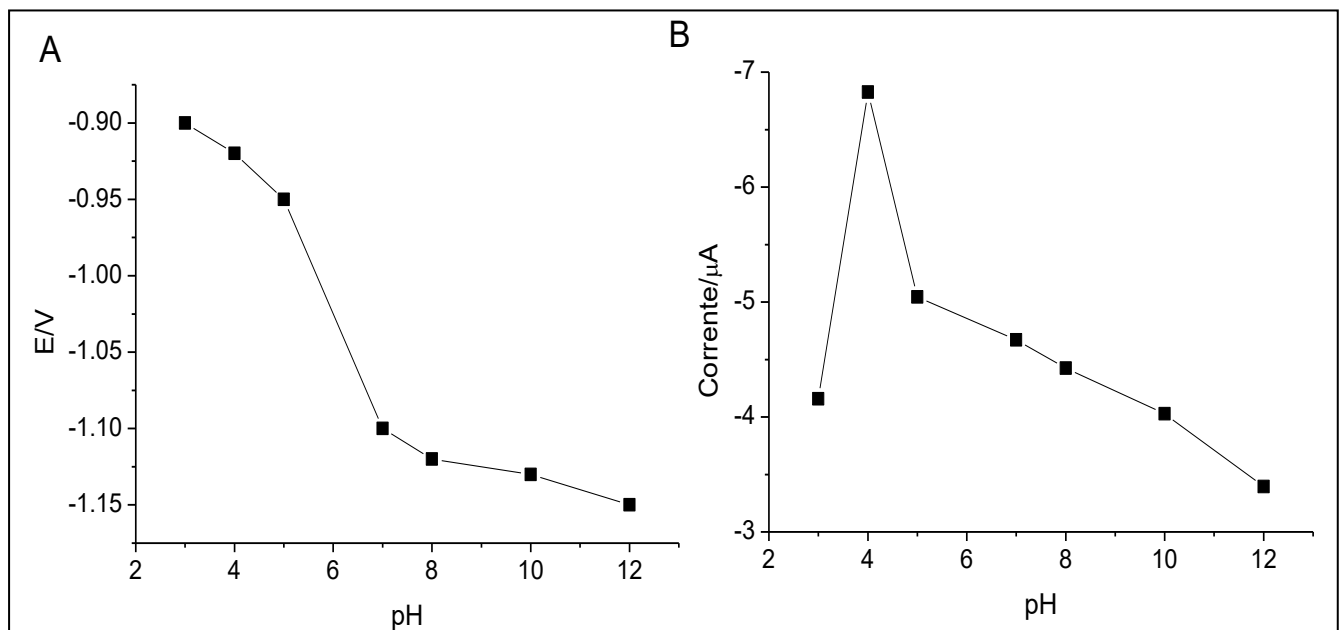


Fonte: Autor, 2011.

4.5.2 Estudo da variação do potencial de redução e da variação de corrente do TMX com o pH

O estudo da variação do potencial de redução (E_{pc}) do TMX com o pH foi realizado por VPD com eletrodos de carbono vítreo, platina e Ag/AgCl/Cl⁻ (0,1 mol/L), como eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. Foram realizados experimentos em 6 valores de pH, variando entre 3 e 12, mantendo-se a concentração do TMX constante (1×10^{-4} mol/L). A Figura 24-A mostra o comportamento do E_{pc} vs pH indicando que em meio ácido o E_{pc} tende a aumentar (menos negativo) devido ao aumento da concentração de íons H⁺ facilitando a protonação do TMX, e conseqüentemente o processo de redução. Já em meio alcalino o E_{pc} tende a diminuir (mais negativo) dificultando o processo de redução. Portanto, apesar de em pH = 3,0 o E_{pc} do TMX ser de -0.9 V, no estudo da variação da corrente de pico com pH observa-se maior sensibilidade entre pH 4 e 7 (Fig. 24-B). No entanto, os estudos de quantificação do TMX foram feitos em pH = 7,0 devido aos estudos de comparação com eletrodos modificados que serão abordado mais adiante.

Figura 24 Estudo do pH do TMX (1×10^{-4} mol/L). (A) E_p vs pH; (B) I_p vs pH, amplitude: 50 mV, $v = 5$ mV/s.

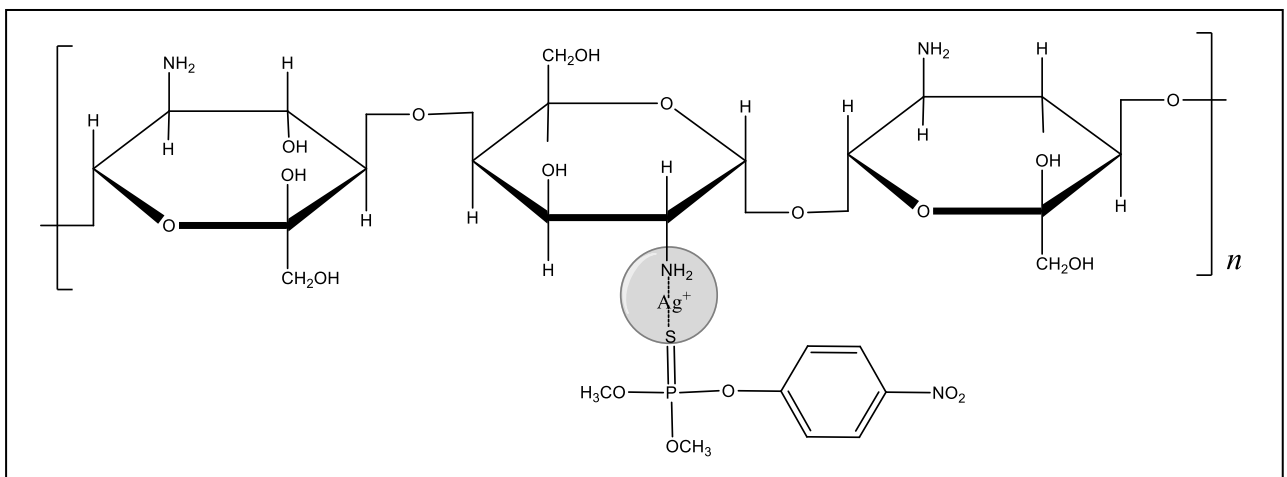


Fonte: Autor, 2011.

4.5.3 Estudo eletroquímico do metil paration (MP)

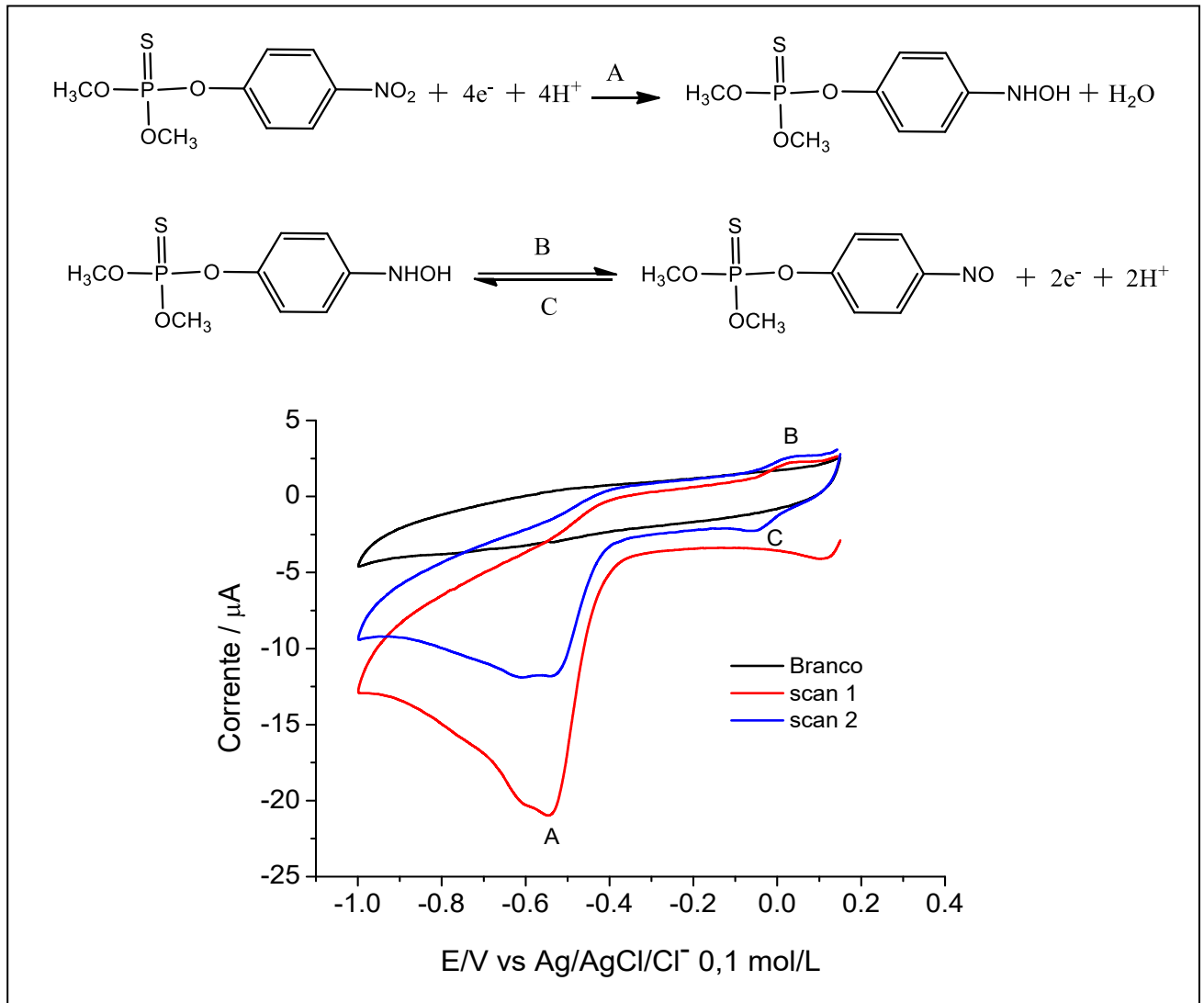
O uso da quitosana como adsorvente tem sido comum na remoção de substâncias tóxicas entre elas agroquímicos. Yoshizuca e colaboradores (2000) fizeram um estudo de adsorção do agroquímico MP utilizando complexo QT-Ag⁺, e nesse trabalho foi constatado que o enxofre do MP ligava-se ao Ag⁺ da quitosana (Fig. 25). Portanto, com base nesse estudo resolveu-se testar o complexo QT-Ag⁺ não como adsorvente, mas sim como gel modificando o eletrodo CV analisando o MP, porém antes de realizar esse estudo foi feita uma análise qualitativa do MP em eletrodo de CV/QT-Ag⁺ aplicando-se um potencial de +0,1 a -1,0 V a 100 mV/s com [MP] = 1,0x10⁻⁴ mol/L. A análise por VC apresentou um Epc em -0,600 V (pico A) de natureza irreversível atribuído a redução do grupo nitro a hidroxilamina na primeira varredura, e um par de picos reversível em 0,005 V no sentido anódico (Epa) referente a oxidação da hidroxilamina a nitroso (pico B) e outro em -0,090 V no sentido catódico referente a redução do nitroso a hidroxilamina na segunda varredura (pico C) (Fig. 26). Esses dados corroboram com os da literatura (SIMÕES, 2006; HUANG, 2010).

Figura 25 MP ligado ao complexo QT-Ag⁺ por ligação coordenada do enxofre com a Ag⁺



Fonte: Adaptada de YOSHIZUCA, 2000.

Figura 26 Voltamograma cíclico do MP em eletrodo CV/QT-Ag⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), Ep de 0,1 → -1 V → 0,1, v = 100 mV/s e a = 50 mV.



Fonte: Autor, 2011.

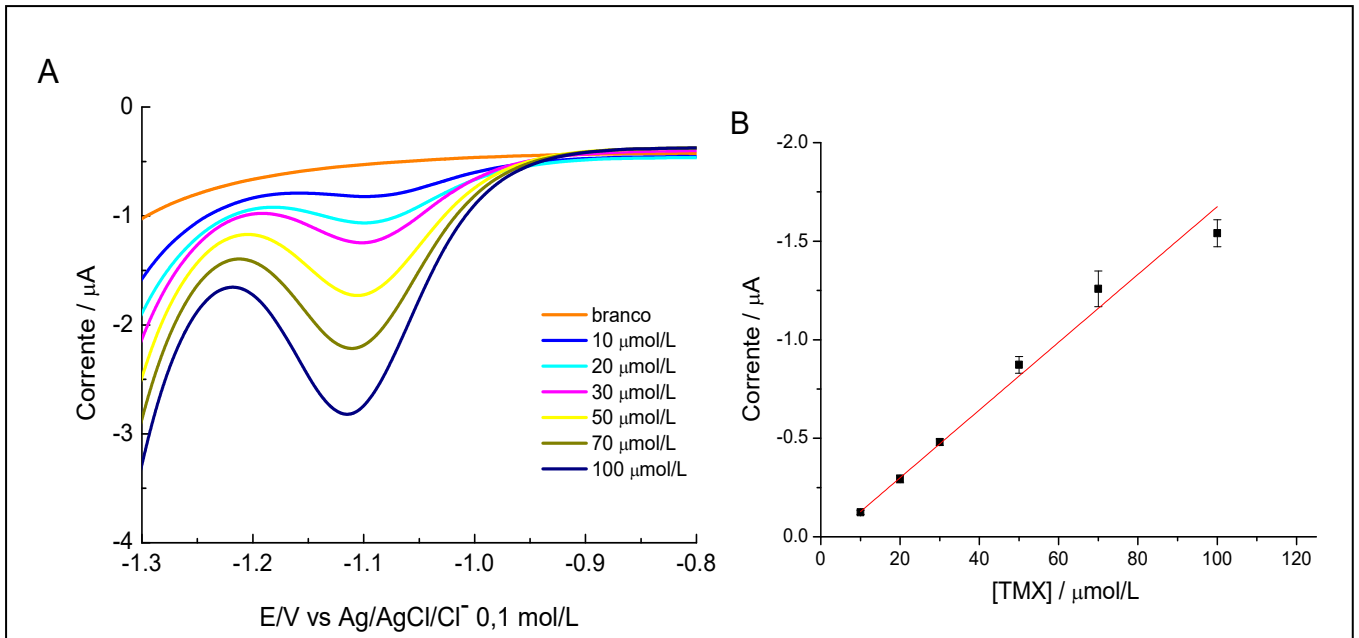
4.6 Quantificação do tiametoxam (TMX) e metil paration (MP)

O estudo da variação da corrente de pico com a concentração do TMX (curva analítica) foi feito com base no potencial de redução do TMX (E_{pc}) com eletrodo CV e eletrodo CV modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CV/NTC), quitosana (CV/QT) e quitosana prata (CV/QT- Ag^+). Os experimentos foram realizados em tampão fosfato (0,2 mol/L, pH = 7,0) variando a concentração do TMX através da técnica de VPD, obtendo os resultados conforme mostra a Tabela 7.

4.6.1 Quantificação do TMX com eletrodo CV

A quantificação do TMX com eletrodo CV (Fig. 27) apresentou linearidade na faixa de concentração de 10 a 100 $\mu\text{mol/L}$ obtendo-se limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de 3,32 $\mu\text{mol/L}$ e 11,07 $\mu\text{mol/L}$ num potencial de redução de -1,10 V. Os resultados deste trabalho obtiveram figuras de mérito melhores que os da literatura GUZSVÁNY (2006) que fez um estudo de quantificação do TMX com eletrodo CV em pH = 8 obtendo LD e LQ maiores que o deste trabalho, a Tabela 7 compara esses resultados.

Figura 27 (A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $v = 5$ mV/s e $a = 50$ mV. **(B)** Relação da corrente de pico com a concentração do TMX.

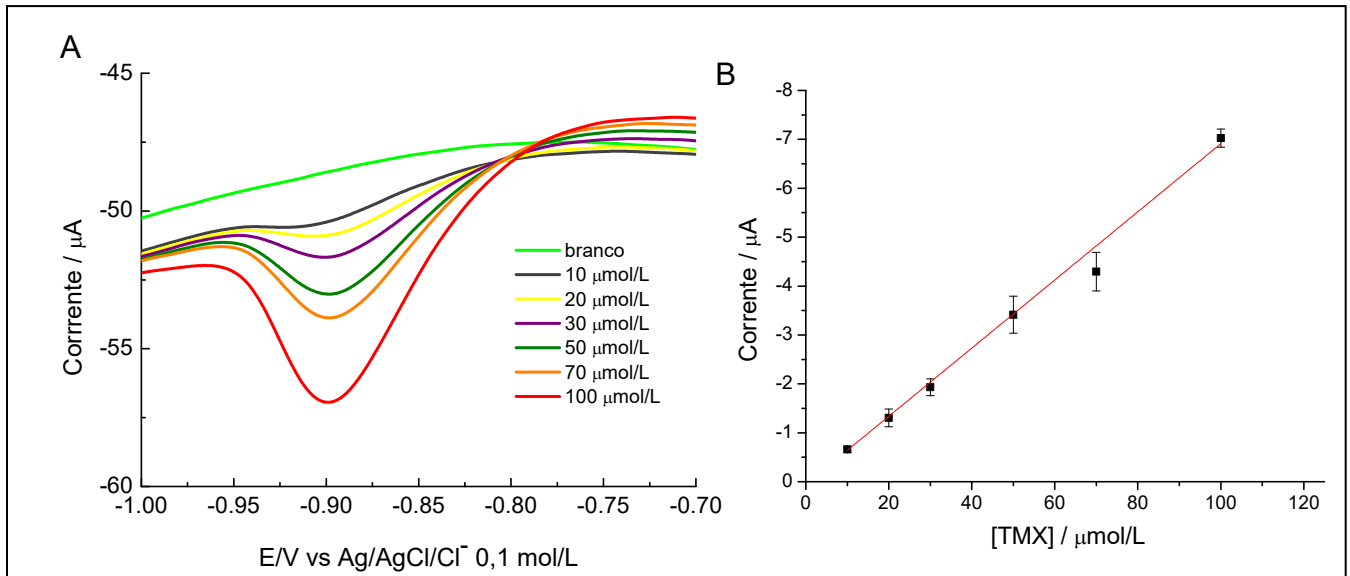


Fonte: Autor, 2011.

4.6.2 Quantificação do TMX com eletrodo CV/NTC

O uso de nanomateriais como material eletródico vem sendo bastante utilizado para a quantificação de diversas substâncias, entre elas pesticidas. Dentre as nanopartículas mais utilizadas destaca-se o uso de nanotubos de carbono que devido às suas propriedades como alta condutividade elétrica, boa estabilidade química e o aumento na área de superfície (SUNI, 2008) os NTC vêm sendo empregados como sensores químicos. Nesse contexto, decidiu-se quantificar o TMX através do eletrodo CV/NTC conforme item 3.6.3 pág. 26, a quantificação do TMX com eletrodo CV/NTC (Fig. 28) apresentou linearidade na faixa de concentração de 10 a 100 $\mu\text{mol/L}$ obtendo-se limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) de 0,19 $\mu\text{mol/L}$ e 0,63 $\mu\text{mol/L}$ num potencial de redução de -0,90 V.

Figura 28 (A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/NTC em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $v = 5$ mV/s e $a = 50$ mV. **(B)** Relação da corrente de pico com a concentração do TMX.

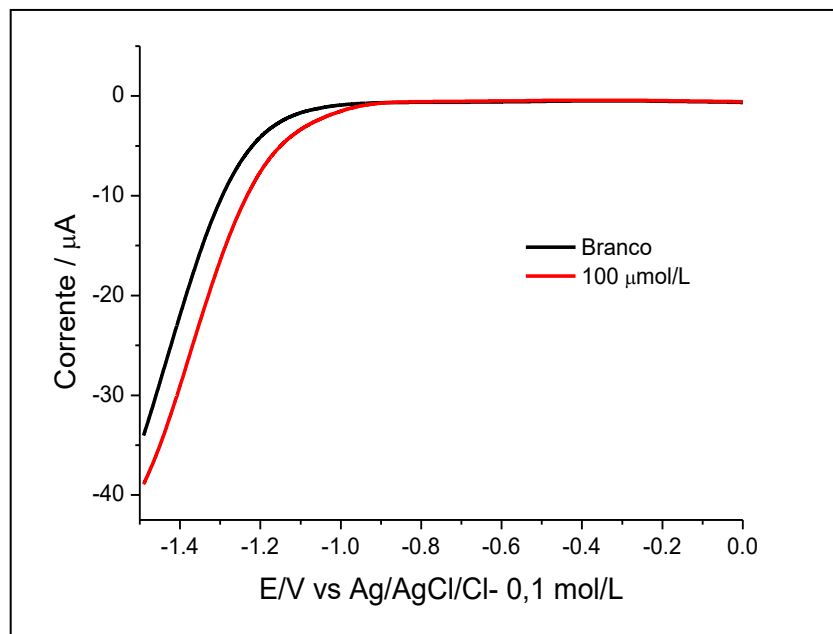


Fonte: Autor, 2011.

4.6.3 Quantificação do TMX com eletrodo CV/QT

A quitosana é um polímero natural proveniente da desacetilação da quitina, um dos mais abundantes polissacarídeos da natureza que no qual é proveniente dos exoesqueletos de crustáceos (camarão e caranguejo). A quitosana possui variedade de aplicações devido a sua versatilidade em formar filmes, membranas, gel, pasta, esferas entre outros. Melo (2007) e Lima (2010) aplicaram o gel de QT para a quantificação dos pesticidas Trifluralina e Metribuzin respectivamente, modificando o eletrodo CV. Com base nesses estudos realizamos o estudo por VPD com intuito de quantificar o TMX com eletrodo CV/QT, porém não foi constatado sinal de redução após sucessivas adições de TMX até atingir a concentração de 100 µmol/L como está apresentado na Figura 29.

Figura 29 Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/QT em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $v = 5$ mV/s e $a = 50$ mV.



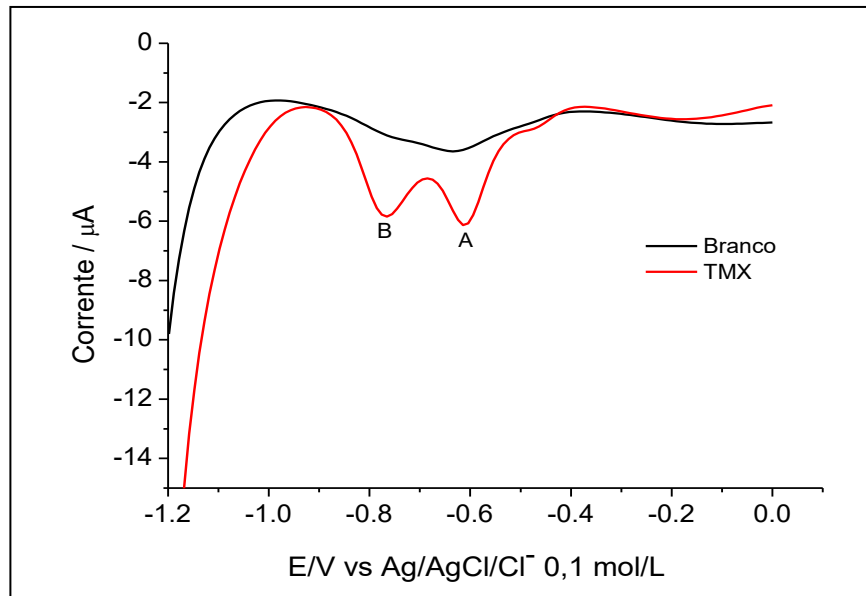
Fonte: Autor, 2011.

4.6.4 Quantificação do TMX com eletrodo CV/QT-Ag⁺

Após o estudo do TMX com eletrodo CV/QT decidimos fazer o mesmo estudo usando gel de quitosana-Ag⁺, uma vez que o uso do mesmo na análise do inseticida MP foi executada com êxito (ver Figura 26 na pág. 43). A princípio foi feita uma varredura em VPD com eletrodo CV/QT-Ag⁺ com TMX a 100 μmol/L resultando em duas ondas catódicas em -0,611 V (pico A) e -0,767 V (pico B) na Figura 30. O resultado foi surpreendente, pois o TMX só apresenta uma onda de redução que se refere ao grupo nitro conforme já estudado, e também o fato de as duas ondas apresentarem potenciais de redução menos negativo que os potenciais já obtidos em outros eletrodos. Contudo, decidiu-se investigar esse sistema por VC em baixa velocidade (10 mV/s) na mesma concentração de TMX (100 μmol/L), e esta análise feita por VC do TMX em eletrodo CV/QT-Ag⁺ confirma a presença do par redox QT-Ag⁺/QT-Ag⁰ (mostrado no item 4.3, Fig. 18, pág 35) e também confirma a presença dos picos A e B como mostra a Figura 31. Apesar de ainda não saber a que se referem as duas, resolveu-se quantificar o TMX com eletrodo CV/QT-Ag⁺ a partir do

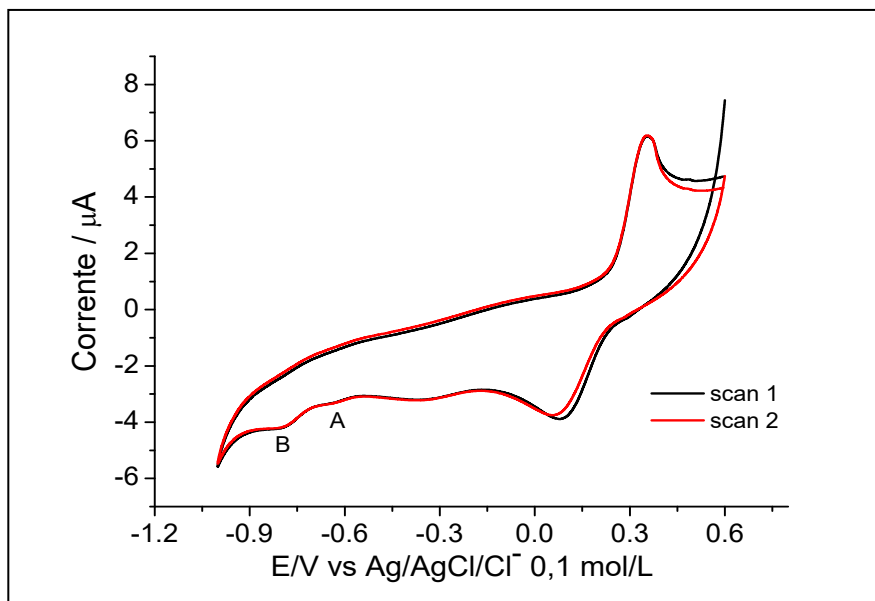
pico A por ter potencial menos negativo aplicando-se sucessivas adições para construção da curva analítica (Figura 32), obtendo LD e LQ iguais a 1,71 e 5,71 respectivamente.

Figura 30 Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/QT-Ag⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $v = 5$ mV/s e $a = 50$ mV.



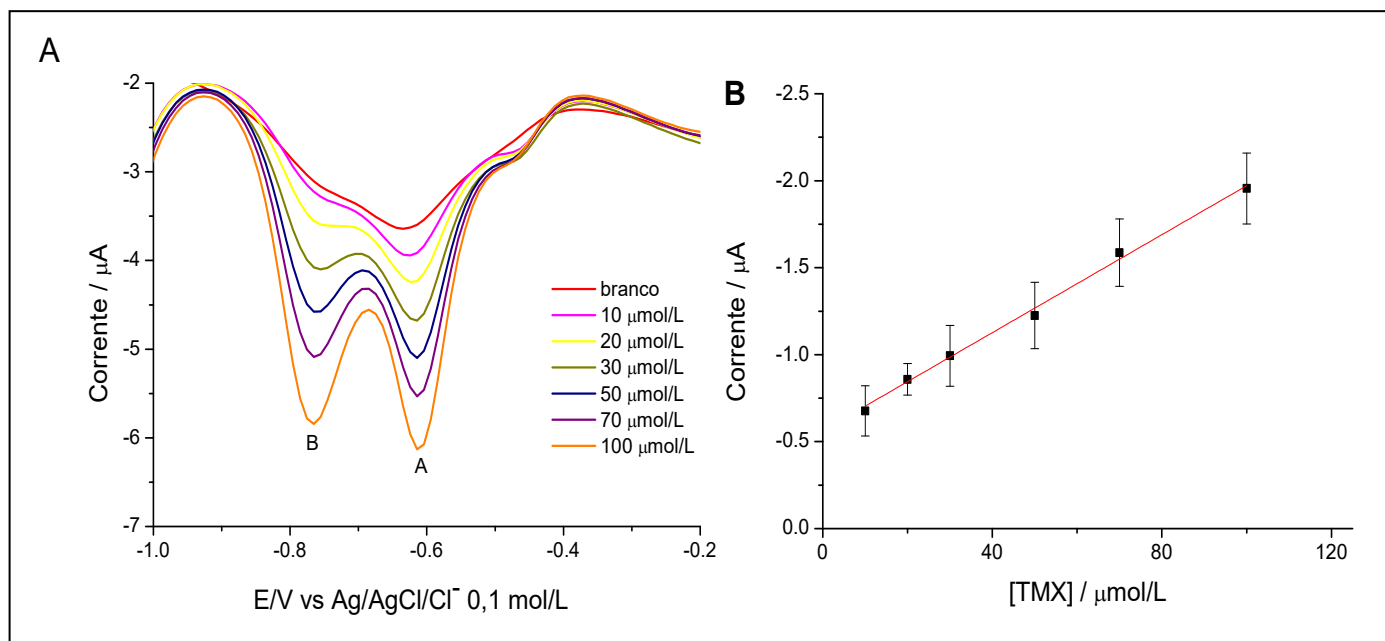
Fonte: Autor, 2011.

Figura 31 Voltamograma cíclico do TMX em eletrodo CV/QT-Ag⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $v = 10$ mV/s.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 32 (A) Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo CV/QT-Ag⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $\nu = 5$ mV/s e $a = 50$ mV. **(B)** Relação da corrente do pico A com a concentração do TMX.



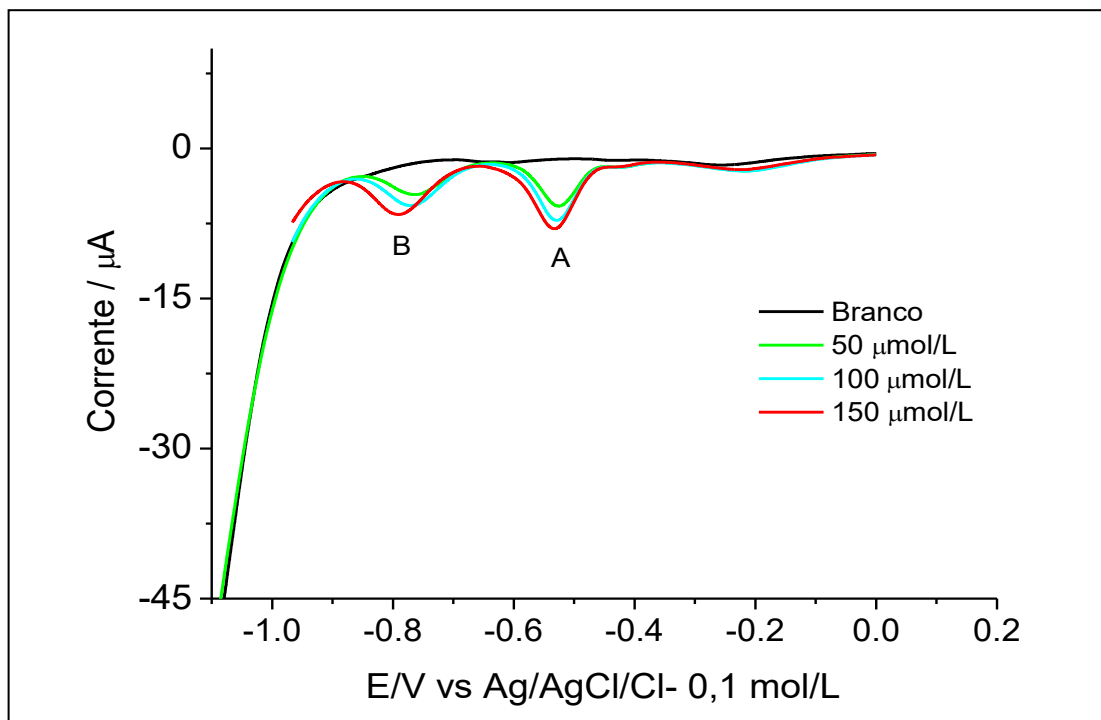
Fonte: Autor, 2011.

4.6.4.1 Análise do TMX com eletrodo Au-Ag

Após o surpreendente comportamento do item anterior houve a necessidade de entender melhor o processo redox do TMX na superfície de QT-Ag⁺ principalmente por se trabalhar na faixa da redução. Portanto, houve o questionamento devido à redução do Ag⁺ a Ag⁰ no eletrodo CV/QT-Ag⁺ surgindo à incerteza de qual estado redox da Ag que está promovendo as reações eletroquímicas do TMX, um fato importante é que durante as análises foi observado à formação de um filme de prata (Ag⁰) na superfície do eletrodo CV, porém não havia a certeza de que todo o Ag⁺ do complexo QT-Ag⁺ foi reduzido a Ag⁰. Tomando esse raciocínio resolveu-se fazer a análise qualitativa desse inseticida em eletrodo de ouro modificado com camada de Ag (eletrodo Au-Ag, conforme apresentado no item 4.4, na pág 33) por VPD com as mesmas condições utilizadas com eletrodo CV/QT-Ag⁺ (tampão fosfato, pH = 7,0). A Figura 33 mostra o voltamograma de pulso

diferencial no qual foram trabalhadas três concentrações distintas (50, 100 e 200 $\mu\text{mol/L}$) com intuito de observar o potencial de redução do TMX nessa plataforma a base de Au-Ag^0 , que resultou em dois picos de redução sendo os picos A (-0,530 V) e B (-0,784 V) apresentando um comportamento semelhante ao visto no eletrodo CV/QT- Ag^+ confirmando que somente a presença de Ag é responsável por esse comportamento e que a quitosana no eletrodo CV/QT- Ag^+ serve como suporte de Ag, pois a Ag por si só não forma uma amálgama diretamente no carbono vítreo havendo a necessidade do gel QT- Ag^+ . Como no TMX ocorre a redução do grupo nitro e também possui os elementos cloro, oxigênio, nitrogênio e enxofre em sua estrutura, propôs-se que no pico A ocorra a formação de um complexo entre a Ag e os elementos anteriormente citados, enquanto que no pico B ocorre a redução do grupo nitro em potencial menos negativo. No entanto há a necessidade de um estudo mais aprofundado para melhor explicação sendo necessário o uso de técnicas modernas de superfície, e entre outras.

Figura 33 Voltamograma de pulso diferencial do TMX em eletrodo Au-Ag em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), $v = 5 \text{ mV/s}$ e $a = 50 \text{ mV}$.



Fonte: Autor, 2011.

4.6.5 Análise crítica dos estudos de quantificação

Os resultados obtidos em eletrodos CV, CV/NTC e CV/QT-Ag⁺ apresentaram linearidade na faixa de concentração de 10 a 100 µmol/L, o eletrodo CV/QT não apresentou variação da corrente de pico de redução do TMX indicando que a presença do filme de QT no eletrodo CV dificulta o processo de transferência eletrônica, podendo o TMX reduzir em potencial muito negativo. No entanto, a análise do TMX com eletrodo CV/QT-Ag⁺ apresentou dois picos de redução e a onda com potencial menos negativo foi quantificada (-0,61 V) evidenciando uma catálise, pois o TMX reduz em E_{pc} = -1,1 V em eletrodo CV havendo um ganho de E_{pc} de 500 mV. Os dados da tabela 8 indicam que a análise do TMX com eletrodo CV/NTC apresentou um ganho de potencial de 200 mV (-0,9 V) em relação ao eletrodo CV (-1,1 V). Portanto, a modificação do eletrodo CV com NTC e QT-Ag⁺ se torna viável para quantificação do TMX devido a menores valores de E_{pc} e LD em relação a outros eletrodos descritos na literatura.

Tabela 7 Resultados obtidos no estudo de quantificação do TMX em diferentes eletrodos, alguns resultados descritos na literatura.

Eletrodo de trabalho	E _{pc} (V)	R	LD (µmol/L)	LQ (µmol/L)	Equação
CV	-1,10	0,993	3,32	11,07	<i>i</i> _p = 0,044 - 0,0172C
CV/NTC	-0,90	0,997	0,19	0,63	<i>i</i> _p = 0,055 - 0,0697C
CV/QT-Ag ⁺	-0,61	0,995	1,71	5,71	<i>i</i> _p = -0,564 - 0,0141C
CV/QT	-	-	-	-	-
CV*	-1,20	-	29,14	95,98	-
CV/Bi*	-1,10	0,999	1,30	4,32	-
PC/TF*	-1,20	0,999	3,82	12,75	<i>i</i> _p = -0,075 + 0,0463C

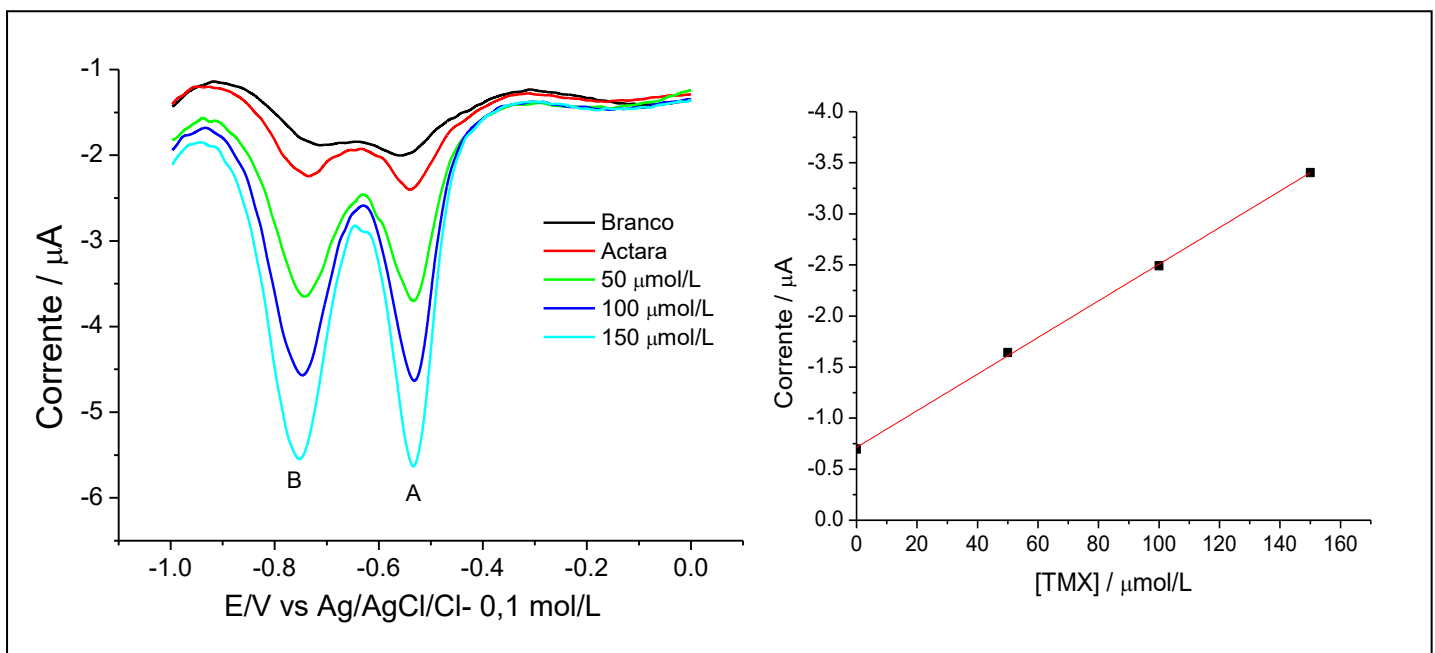
Fonte: Autor, 2011.

CV* - Carbono Vítreo (GUZSVÁNY, 2005); CV/Bi* - Carbono Vítreo modificado com Bismuto (GUZSVÁNY, 2006) e PC/TF* Pasta de carbono modificado com tricresil-fosfato (PAPP, 2010).

4.6.6 Quantificação do TMX na amostra comercial (Actara 25g)

Para a análise do TMX da amostra comercial foi utilizado o eletrodo CV/QT-Ag⁺ por apresentar baixo LD e por quantificar em Epc menos negativo. Esse estudo foi feito para verificar se há interferência dessa matriz na análise, uma vez que 75% da amostra é composta por “inertes”. Nesse estudo utilizou-se o método de adição de padrão que consiste na adição de quantidades conhecidas da substância em diferentes níveis numa matriz da amostra (neste caso amostra comercial Actara 25g). A Figura 34 mostra o gráfico obtido por este método apresentando linearidade ($R = 0,999$) em três adições de padrão TMX (50, 100 e 150 μM), a corrente obtida do Actara 25g está para $X = 0$ ($I_p = -0,6973 \mu\text{A}$) e a concentração obtida para $Y = 0$ interceptando a reta no eixo das abscissas obtendo-se 39,79 μM . Posteriormente foi realizado um estudo de recuperação do TMX para averiguar o efeito da matriz nas análises. O resultado (Tabela 8) variou de 85,14 – 106,09 % nas três concentrações estudadas, evidenciando que há interferência significativa da matriz na amostra no procedimento eletroquímico proposto (CV/QT-Ag⁺).

Figura 34 Curva obtida pelo método de adição de padrão nas concentrações: 50, 100 e 150 $\mu\text{mol/L}$.



Fonte: Autor, 2011.

Tabela 8 Ensaio de recuperação do TMX na amostra comercial (Actara 25g).

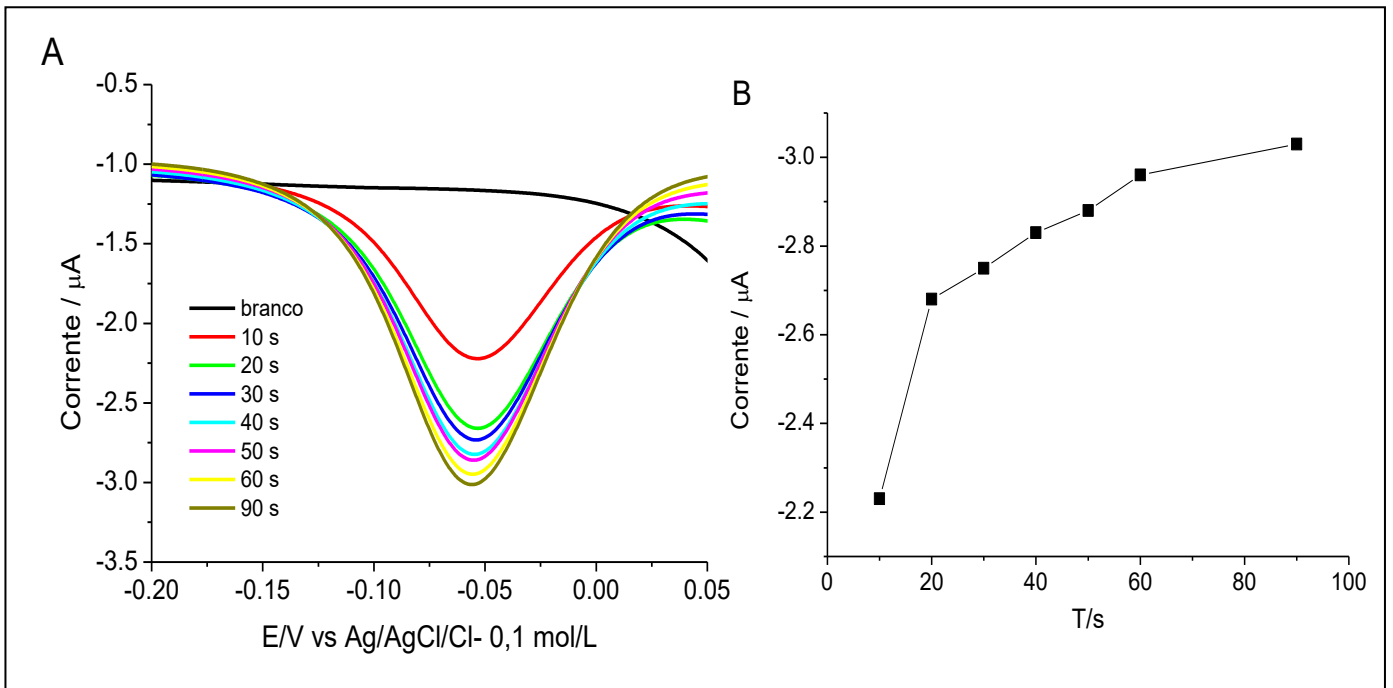
Amostra	TMX adicionado	Recuperação
Actara 25g	50 $\mu\text{mol/L}$	85,14 %
	100 $\mu\text{mol/L}$	97,82 %
	150 $\mu\text{mol/L}$	106,09 %

Fonte: Autor, 2011.

4.6.7 Quantificação do MP por voltametria adsortiva de redissolução

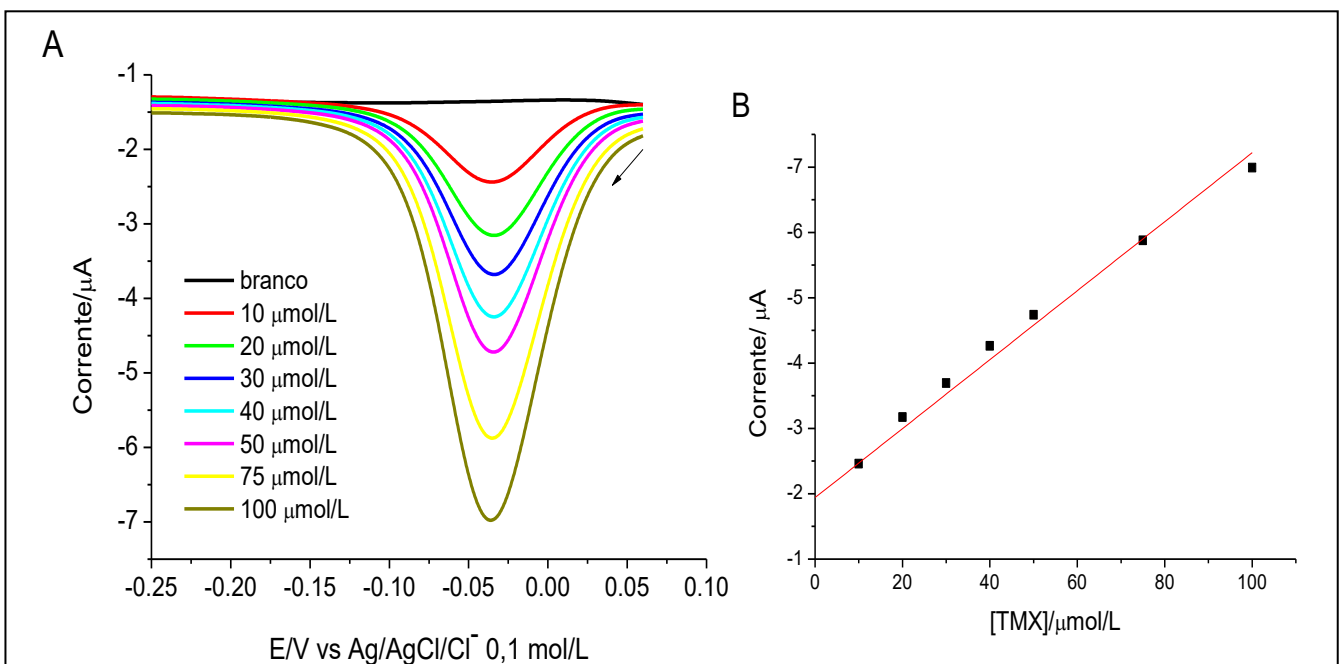
A partir do resultado obtido por VC (item 4.5.3, pág. 38) resolveu-se quantificar o MP com base no pico C através da técnica de voltametria adsortiva de redissolução (VAR), uma vez que o MP complexa com a QT-Ag⁺. Huang *et. al.* (2009) realizou um estudo semelhante modificando o eletrodo CV com uma mistura de nanopartículas de paládio com nanotubos de carbono de camadas múltiplas quantificando o MP a partir da redução do nitroso obtendo um LD = 0,17 $\mu\text{mol/L}$. O presente estudo foi feito aplicando-se um Epc = -0,6 V (redução do grupo nitro) durante 60 s seguido da varredura em VPD de +0,1 a -0,3 V (redução do nitroso) apresentando um Epc = -0,04 V. Antes da construção da curva analítica foi realizado um estudo de otimização do tempo de pré-concentração que foi otimizado de 10 – 90 s conforme mostra a Figura 35 indicando que apesar do tempo de 90 s ter obtido ligeiramente maior corrente, foi estabelecido 60 s para menor tempo de análise. Após os estudos por VC e do tempo de pré-concentração do MP foi construída uma curva analítica usando a técnica de VAR, obtendo-se os seguintes resultados descrito pela equação $|I_p| = -1,849 + 0,054C$ (R = 0,993), onde $|I_p|$ é a corrente pico e C a concentração do MP. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram de 0,90 $\mu\text{mol/L}$ e 2,98 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente. A Figura 36 mostra a curva analítica do MP em eletrodo CV/QT-Ag⁺ obtida por VPD. Portanto, eletroanálise com eletrodo CV/QT-Ag⁺ do MP por VAR permite trabalhar em Epc próximo de zero (pico C), desta forma, evitando possíveis interferentes de alguma matriz que venha a ser analisada.

Figura 35 (A) VAR do MP em diferentes tempos de pré-concentração. **(B)** Relação entre corrente e o tempo de pré-concentração.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 36 (A) VAR do MP em eletrodo CV/QT-Ag⁺ em solução tampão fosfato (0,1 mol/L, pH = 7,0), Ep = -0.6 V por 60 s, seguido de Ep = + 0,1 a -0.25 V, a = 50 mV. **(B)** Relação da corrente de pico com a concentração do MP.

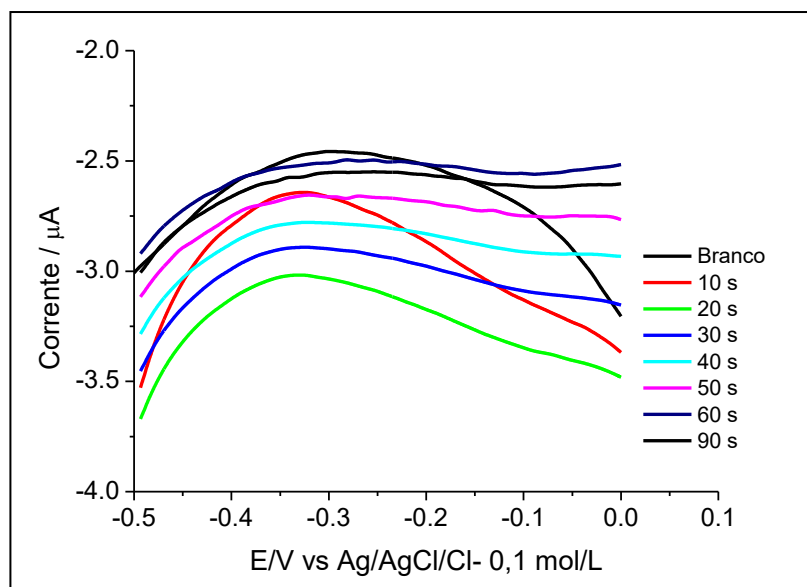


Fonte: Autor, 2011.

4.6.8 Análise do TMX por voltametria adsortiva de redissolução

Tomando como base o estudo do item 4.6.7, resolveu-se analisar o TMX por VAR com o intuito de quantificá-lo a partir da redução do nitroso a hidroxilamina, uma vez que não foi possível observar esse sistema no estudo por VC em eletrodo CV (item 4.5.1, pág. 34). A análise do TMX por VAR foi feita em eletrodo QT-Ag⁺ fixando o E_{pc} = -0,75 V (provavelmente referente à redução do nitro) em diferentes tempos de pré-concentração seguido da varredura em VPD de 0 a -0,5 V, a Figura 37 mostra a ausência de pico de redução do nitroso na faixa de potencial estudada, diferentemente do que foi observado no estudo do MP no item 4.6.7. Duas explicações podem ser atribuídas a este comportamento: uma é que o provável derivado hidroxilamínico, se formado após redução do nitro, não é estável em nenhum eletrodo estudado; a outra é que a redução do nitroso (produto da oxidação do grupo hidroxilamina) pode ser detectada em valores de potenciais mais positivos sendo necessário ampliar a faixa de varredura, o que não foi possível devido à oxidação da Ag presente no eletrodo.

Figura 37 VAR do TMX em diferentes tempos de pré-concentração em eletrodo CV/QT-Ag⁺.



Fonte: Autor, 2011.

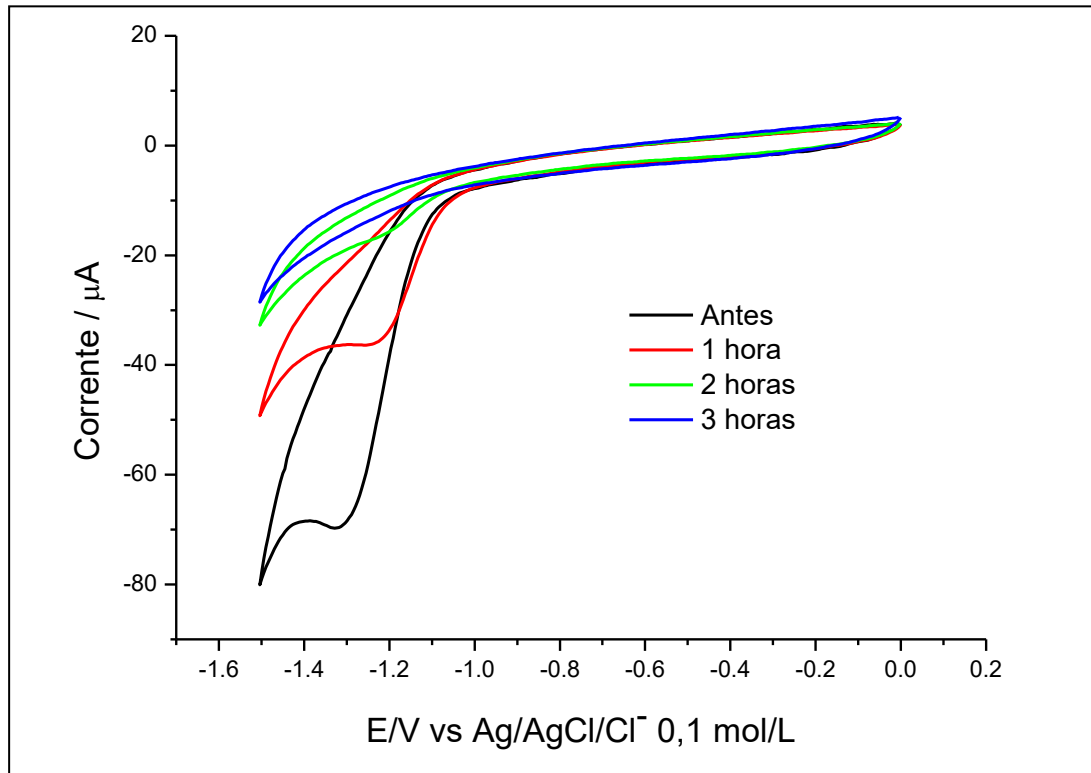
4.7 Estudo da eletrodegradação do TMX

No presente trabalho foi avaliada a degradação eletroquímica do TMX por meio de eletrólise e por meio de processo oxidativo avançado (reação de fenton - eletrofenton). Os produtos da eletrólise foram extraídos para análise por CG-EM, enquanto que na reação de eletrofenton foi avaliado o COT para constatar a mineralização desse agroquímico.

4.7.1 Eletrólise do TMX

A coulometria tem como objetivo determinar a quantidade de elétrons consumida para reduzir o TMX. A eletrólise foi feita em solução tampão fosfato (0,2 mol/L, pH = 7,0) num potencial controlado de -1,3 V (potencial de redução do TMX) registrando o número de coulombs gasto, corrente residual e tempo de eletrólise. A variação da corrente de pico do TMX foi monitorada por VC (Fig. 38), indicando que a ausência do pico de redução do TMX pós 3 horas de eletrólise, levando um consumo de 11,17 F/mol L⁻¹.

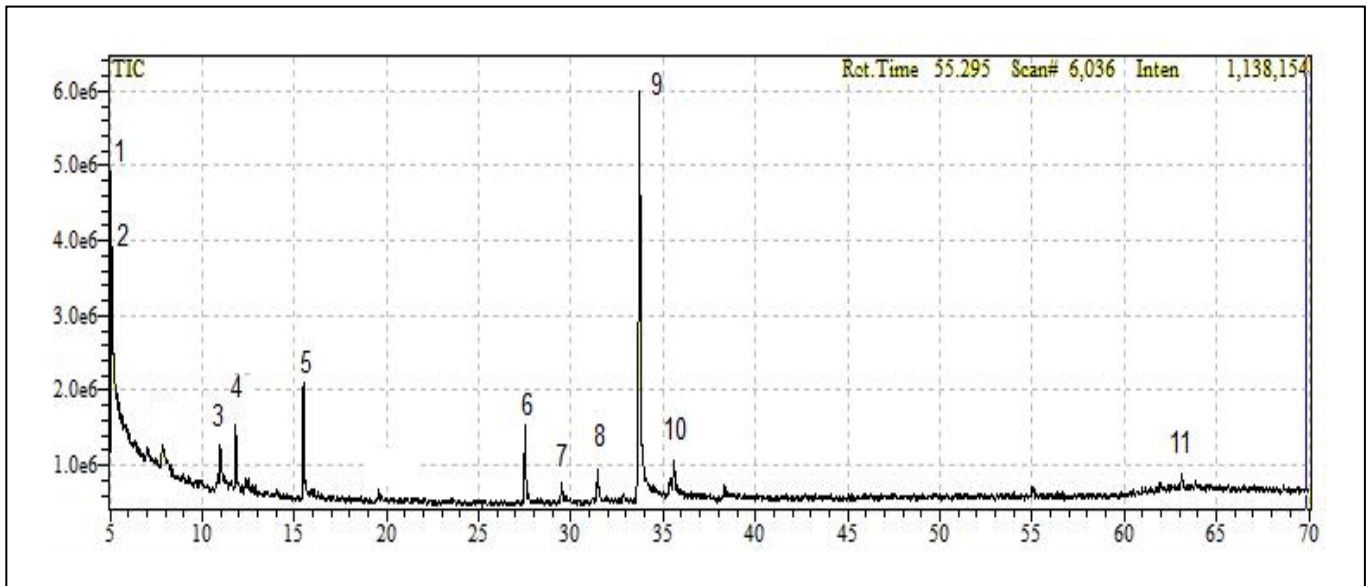
Figura 38 Voltamograma cíclico do TMX ($1,71 \times 10^{-3}$ mol/L) em diferentes tempos de eletrólise.



Fonte: Autor, 2011.

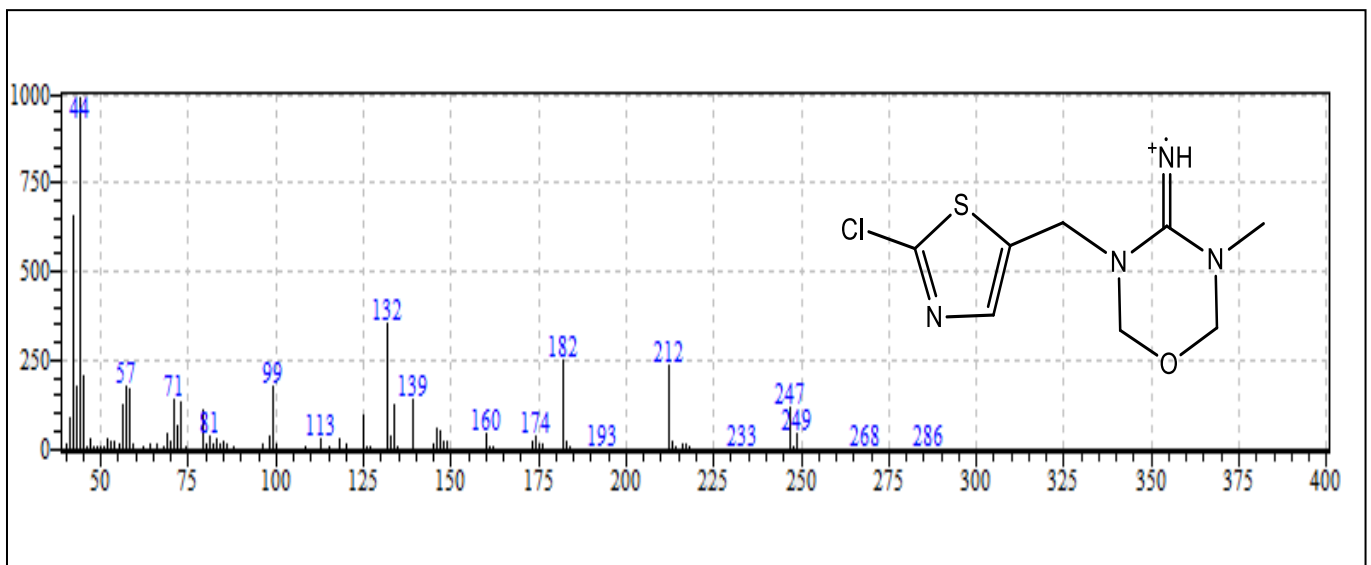
A análise por CG-EM dos produtos da eletrólise demonstrou no cromatograma (Fig. 39) a presença de 03 produtos principais (picos 04, 07 e 09) sendo o pico 09 aparentemente majoritário. Os picos 01, 02, 04, 08, 10 e 11 foram identificados como solvente (acetato de etila) e alguns contaminantes presentes na coluna cromatográfica. O pico 09, pela análise do íon $[M+H]^+$ 246 (Fig. 40) e seus fragmentos, possivelmente trata-se do derivado PTMX1. Esse composto foi gerado após eletrorredução do grupo nitro, produzindo o derivado hidroxilamínico, seguido de ciclização, eletrorredução subsequente e quebra de ligação, já que o número total de elétrons obtido foi superior a 04 elétrons, característico da redução do grupo nitro para produzir hidroxilamina. O derivado hidroxilamínico, nos experimentos de voltametria cíclica, não foi observado corroborando com os resultados da eletrólise. O pico 07, $[M+H]^+$ 232 (Fig. 41) e o pico 04, $[M+H]^+$ 162 (Fig. 42), são outros possíveis produtos obtidos já decorrentes do processo de eletrodegradação.

Figura 39 Cromatograma dos produtos obtidos da eletrólise do TMX.



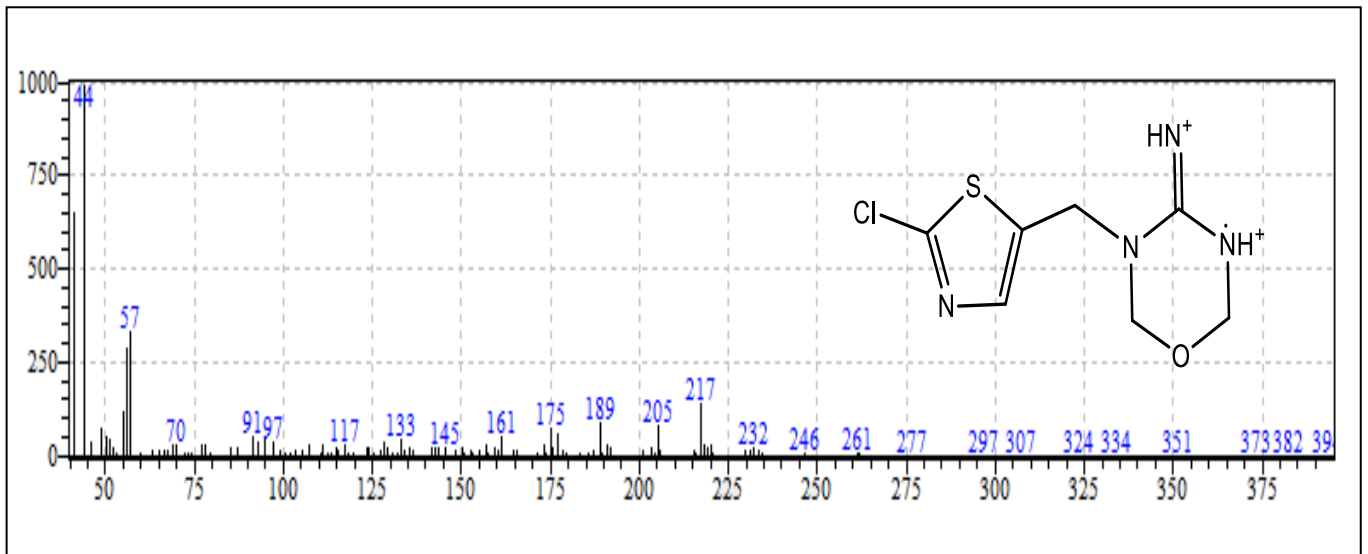
Fonte: Autor, 2011.

Figura 40 Espectro de Massas (EM) do pico majoritário (pico 9, PTMX1).



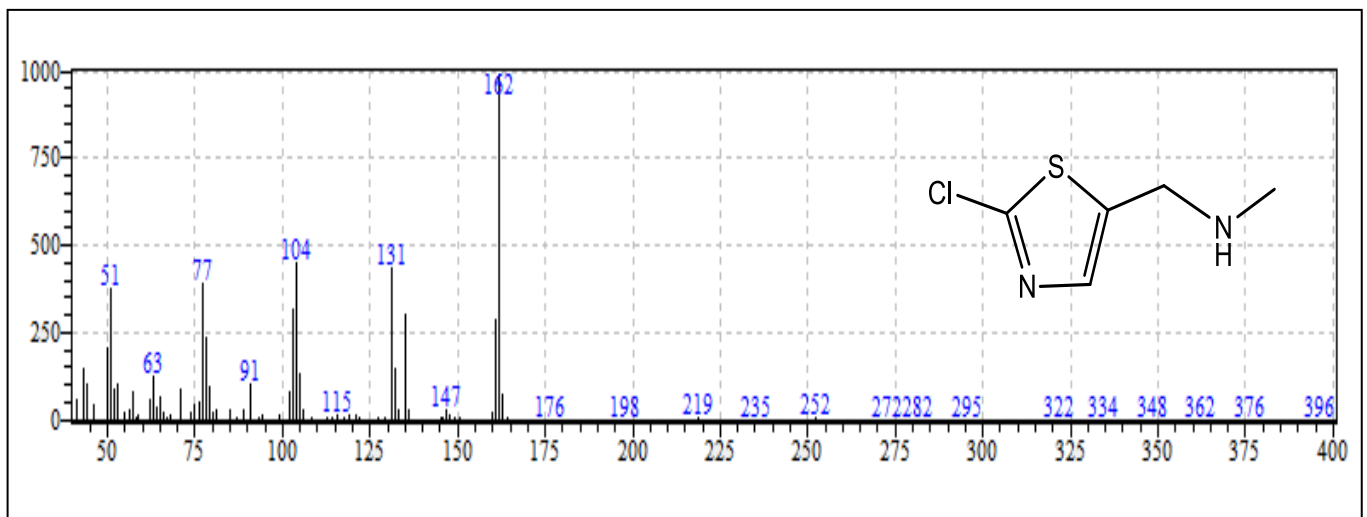
Fonte: Autor, 2011.

Figura 41 Espectro de Massas (EM) do pico 7 (PTMX2) e interpretação mecânica dos principais picos do EM.



Fonte: Autor, 2011.

Figura 42 Espectro de Massas (EM) do pico 4 (PTMX3) e interpretação mecânica dos principais picos do EM.

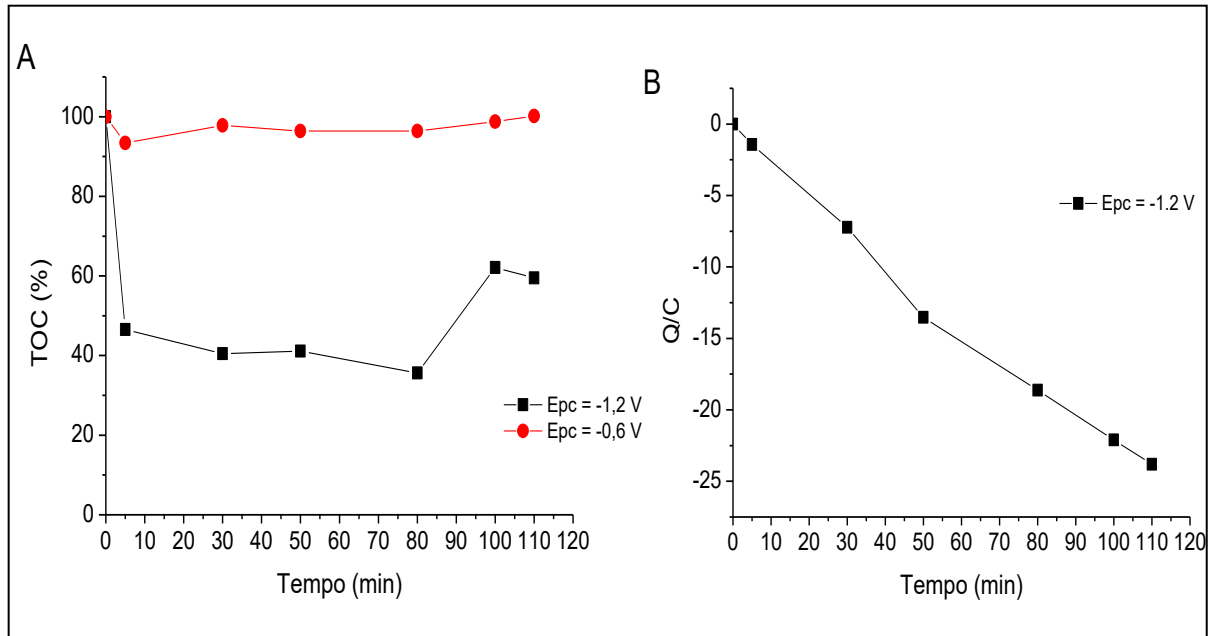


Fonte: Autor, 2011.

4.7.2 Eletro-fenton do TMX

A análise do TMX (200 ppm) por eletro-fenton foi inicialmente feita com potencial controlado em -0,6 V (potencial de redução do O₂), a análise foi monitorada por COT (carbono orgânico total) para constatar a mineralização do composto, a Figura 43-A mostra que não houve diminuição no COT indicando que não houve mineralização do composto. Estudos de degradação com Irradiação ultrasônica com metais de valência zero (LOPES; 2008); compósitos Fe⁰/Fe₃O₄ (URZEDO; 2009) e um estudo de biodegradação por fungos filamentosos (LOPES; 2007) foram feitos com êxito, ocorrendo à degradação > 80% desse agroquímico. No entanto, nos estudos anteriormente citados não houve a constatação de mineralização do TMX, evidenciando a formação de outros produtos de degradação que podem ser de maior ou menor toxicidade. Não havendo a mineralização desse composto aplicando-se o potencial de redução do O₂, resolveu-se fazer o experimento por eletro-fenton com o potencial controlado em -1,2 V (potencial de redução do TMX), a Figura 43-A e B mostra que houve mineralização do composto em torno de 40% indicando que houve êxito na combinação da eletrólise com o processo eletro-fenton, mostrando que os produtos oriundos da eletrólise são vulneráveis a degradação via eletro-fenton ocorrendo assim, a mineralização do TMX.

Figura 43 (A) Eficiência da remoção do teor de COT do TMX (200 ppm); [sal de Mohr] = 20 ppm; pH = 2,8. **(B)** Relação carga por tempo durante o processo eletro-fenton feito com o potencial de redução do TMX (-1,2 V).



Fonte: Autor, 2011.

5 CONCLUSÕES

- A análise do TMX por VC com eletrodo CV (efeito da velocidade de varredura) evidenciou um sistema irreversível de natureza difusional, relativo à redução do grupo nitro confirmando o tipo de mecanismo EC, não sendo possível observar a oxidação do grupo hidroxilamino.
- O estudo de quantificação do TMX em eletrodos CV, CV/NTC, CV/QT-Ag⁺ apresentou LD ($\mu\text{mol/L}$) iguais a 3,32; 0,19 e 1,71 respectivamente. Na análise do TMX com os eletrodos CV/NTC e CV/QT-Ag⁺ houve um ganho de potencial de 200 mV e 500 mV respectivamente. Neste último, evidenciou-se uma catálise devido à presença de Ag na quitosana.
- A análise do TMX com eletrodo CV/QT-Ag⁺ apresentou 2 picos de redução iguais a -0,61 e -0,76 V, sendo o pico de redução mais negativo referente a redução do nitro e o menos negativo referente a formação de um possível complexo do TMX com a Ag.
- O estudo do TMX na amostra comercial (Actara 25g) utilizando ensaio de recuperação através do eletrodo CV/QT-Ag⁺ apresentou interferência significativa dessa matriz.
- A análise por VC do MP com eletrodo CV/QT-Ag⁺ apresentou uma onda irreversível (redução do nitro) e um par de ondas reversível (hidroxilamina a nitroso). O estudo de quantificação foi feito em eletrodo CV/QT-Ag⁺ por VAR permitindo quantificar o MP em potencial mínimo obtendo-se LD = 0,90 $\mu\text{mol/L}$.

- A eletrólise do TMX consumiu 11 F/mol L^{-1} indicando que além da redução do grupo nitro (4 F/mol L^{-1}), houve a redução de outros produtos da eletrólise, que constatou a formação de 3 produtos sendo o derivado hidroxilamínico o majoritário.
- O processo eletro-fenton do TMX com potencial controlado em $-0,6 \text{ V}$ não houve mineralização do composto, mas aplicando-se o potencial de redução do TMX (eletrólise e eletro-fenton simultaneamente) foi possível mineralizar aproximadamente 40 % do TMX.

6 PERSPECTIVAS

- Fazer um estudo eletroquímico com eletrodo QT-Ag⁺ com outros agroquímicos com estrutura semelhante com a do TMX e MP, principalmente que contenha enxofre em sua estrutura.
- Fazer uso de outros materiais eletródicos contendo Ag para análise do TMX, como uso de nanopartículas de Ag, NTC/Ag e fazer a combinação da QT-Ag⁺ com NTC para metodologias eletroanalíticas.
- Propor a adsorção do TMX com QT-Ag⁺, após a otimização realizar estudo de Infravermelho e técnicas de superfície para fins de mecanismo de adsorção.
- Realizar o processo eletro-fenton com agroquímicos eletroativos na faixa de potencial da redução permitindo o uso simultâneo da eletrólise para eficiência de degradação.
- Fazer um estudo de validação do método proposto (eletroquímico) comparando-o com o método de referência (cromatográfico).

REFERÊNCIAS

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2. Ed. Porto Alegre, Bookman, 2002.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1996.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 2001.

BENTO, E. S. **Applications of MD and NMR magnetization transfer experiments to structural analysis**. Tese (Doutorado em Química) - Queen Mary and Westfield College, London. 1997.

BORGUND, A. E. **Crude oil components with affinity for gas hydrates in petroleum production**. Tese (Doutorado em Química) - University of Bergen, 2007. p. 28 - 30, 2007.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. – **Electrochemistry: principles, methods e applications**. Universidade de Coimbra, 1993.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. M.; **Modern electrochemistry 2A: fundamentals of electrodicts**. 2. Ed. Boston: Kluwer Academic, 2002.

CARVALHO, J. J. <<http://meioambientesauade.blogspot.com/2011/07/o-uso-de-agrotoxicos-no-brasil-e.html>> Entrevista: Professor da Faculdade de Economia e Administração da Universidade de São Paulo (FEA-USP), acesso em 25/07/2011.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em latossolo e argissolo**. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2005.

CHEMINOVA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. São Paulo, 2008.

COLINS, H. C.; BRAGA, G.L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. Ed. Campinas, Unicamp. 1997.

DRAGUNSKI, JOSIANE CAETANO. **“Desenvolvimento e aplicações de eletrodos modificados com a enzima acetilcolinesterase para a detecção de pesticidas em matrizes de alimentos”**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade federal de São Paulo, São Paulo. p. 16 e17.

GUZSVÁNY, V. J.; GAÁL, F. F.; BJELICA, L. J.; ÖKRÉSZ, S. N. Voltammetric determination of imidacloprid and thiamethoxam. **Jornal Serbian Chemistry**. Soc. V. 70, Pág. 735–743, 2005.

GUZSVÁNY, V.; CSANÁDI, J.; GAÁL, F. NMR study of the influence of pH on the persistence of some neonicotinoids in water. **Acta Chimica Slovenia**. V. 53, pág. 52–57, 1999.

GUZSVÁNY, V.; KÁDÁR, M.; GAÁL, F.; BJELICA, L.; TÓTH, K. Bismuth film electrode for the cathodic electrochemical determination of thiamethoxam. **Electroanalysis** V. 18, Pág. 1363 – 1371, 2006.

HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; SKOOG, D. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. São Paulo, Ed. Bookman, V. 1, 2002.

HUANG, B.; ZHANG, W.; CHEN, C.; YU-XIANG Y. Electrochemical determination of methyl parathion at a Pd/MWCNTs-modified electrode. **Microchimica Acta**. V. 171, p. 57–62, 2010.

JÚNIOR, P. R. V. S. **Microeletrodo de irídio com filme de mercúrio eletrodepositado para medidas in-situ de íons metálicos e pesticidas em solos e águas naturais**. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2009.

K'OWINO, I. O.; AGARWAL, R.; SADIK O. A. Novel electrochemical detection scheme for DNA binding interactions using monodispersed reactivity of silver ions. **Langmuir**. V. 19, p. 4344-4350, 2003.

LOPES, R. P.; ABREU, L. M.; PFENNING, L. H.; NASCENTES, C. C.; AUGUSTI, R.; TAKAHASHI, J. A. **Biodegradação do tiametoxam em meio aquoso por fungos filamentosos**. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

LOPES, R. P.; URZEDO, A. P. F. M.; NASCENTES, C. C.; AUGUSTI, R. 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.

MAIENFISCH, P.; ANGST, M.; BRANDL, F.; FISCHER, W.; HOFER, D.; KAYSER, H.; KOBEL, W.; RINDLISBACHER, A.; SENN, R.; STEINEMANN, A.; WIDMER, H. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. **Pest Management Science**. v. 57, p. 906 – 913, 2001.

MAIENFISCH, PETER. Synthesis and properties of thiamethoxam and related compounds. **Z. Naturforsch**, v. 61b, pág. 353 – 359, 2006.

MELO; A. M. S. **Estudo eletroquímico da trifluralina, adsorção em quitosana, interação com o biossensor dsDNA e toxicidade frente ao caramujo *biomphalaria glabatra***. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Alagoas, 2007.

PANDEY, G.; DORRIAN, S. J.; RUSSELL, R. J.; OAKESHOTT, J. G. Biotransformation of the neonicotinoid insecticides imidacloprid and thiamethoxam by

pseudomonas sp. 1G. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, V. 380. p. 710 – 714. 2009.

PAPP, Z. J.; GUZSVÁNY, V. J.; KUBIAK, S.; BOBROWSKI, A.; BJELICA, L. J.; Voltammetric determination of the neonicotinoid insecticide thiamethoxam using a tricresyl phosphate-based carbon paste electrode. **Jornal Serbian Chemical. Soc.v. 75**, p. 681–687, 2010.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. Biomarker and isotopes in the environment and human history. **The Biomarker Guide** V. 1 and 2, 2. Ed. Cambridge 2005.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; POLESE, L. Pesticidas: usos e riscos ao meio ambiente. **Holos Environment**. V. 8, p. 53, 2008.

RIGITANO, R. L. O.; JÚNIOR, R. P. S.; Comportamento ambiental do inseticida thiamethoxam em um latossolo vermelho distroférico de Dourados-MS. **Boletim de Pesquisa Embrapa**. V. 49, 2009.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSIER, G.C.; MORRILL, T.C.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. Ed. Guanabara Koogan, 1994.

SIMÕES, F. R.; VAZ, C. M. P. **Determinação eletroanalítica do paration metílico**. Documentos EMBRAPA. V. 26, 2006.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de química analítica**; p. 627 e 628, 2006.

SUNI, I. I.; Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials. **Trends in Analytical chemistry**. 7. Ed. 604 – 611, 2008.

SYNGENTA INDIA LIMITED. **Folha de dados de segurança material**. Índia, 2004.

URZEDO, A. P. F. M.; NASCENTES, C. C.; AUGUSTI, R. Degradation of the insecticides thiamethoxam and imidacloprid in aqueous solution as promoted by an innovative Fe⁰/Fe₃O₄ composite. **Journal Brazilian Chemical Society**., V. 20, Pág.. 51-56, 2009.

WEBER, O. L. S.; MARTINS, E. L.; DORES, E. F. G. C.; CURADO, L. D. A. Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um latossolo amarelo. **Química Nova**, V. 32, p. 2259-2262, 2009.

YOSHIZUKA, K.; LOU, Z.; INOUE, K. Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal . **Reactive & Functional Polymers**, V. 44. Pág. 47–54, 1999.

ZANGGER, K.; ARMITAGE M. Silver and gold NMR. **Metal-Based Drugs**. V.6, 1999.