



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**METOMIL: INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS  
VOLTAMÉTRICAS USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO**

**Daniel Jackson Estevam da Costa**

**João Pessoa – PB – Brasil  
2013**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**METOMIL: INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA E DESENVOLVIMENTO DE  
METODOLOGIAS VOLTAMÉTRICAS USANDO ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO  
COM BORO**

**Daniel Jackson Estevam da Costa \***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

**SAPIENTIA AEDIFICAT**

**Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Willame Farias Ribeiro**

**\* Bolsista CNPq**

*João Pessoa – PB – Brasil  
2013*

C837m Costa, Daniel Jackson Estevam da.

*Metomil: investigação eletroquímica e desenvolvimento de metodologias voltamétricas usando eletrodo de diamante dopado com boro / Daniel Jackson Estevam da Costa.-- João Pessoa, 2013.*

76f. : il.

Orientador: Mário César Ugulino de Araújo

Coorientador: Williane Farias Ribeiro

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

1. Química. 2. Eletroquímica. 3. Voltametria. 4. Eletrodo de diamante dopado com boro. 5. Metomil.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

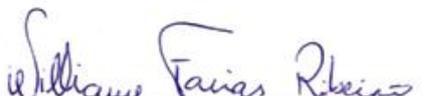
“Metomil: investigação eletroquímica e desenvolvimento de metodologias voltamétricas usando eletrodo de diamante dopado com boro”.

Dissertação de Mestrado de Daniel Jackson Estevam da Costa aprovada pela banca examinadora em 17 de setembro de 2013:



---

Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo  
Orientador/Presidente



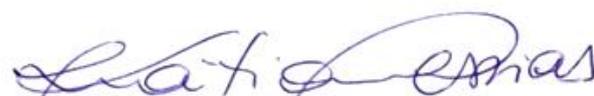
---

Prof. Dr. Williane Farias Ribeiro  
2º. Orientador



---

Prof. Dr. Valberes Bernardo do Nascimento  
Examinador



---

Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho  
Examinadora

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, Mailson e Izaura, pelo carinho, amor, compreensão e por serem exemplos em minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, pelo dom da vida, por estar sempre ao meu lado me protegendo e dando forças para superar as dificuldades que surgem em minha vida.*

*A minha família, em especial, aos meus pais e a minha irmã Danielly.*

*Ao professor Dr. Mário César pela orientação.*

*Ao meu grande amigo e co-orientador, o professor Dr. Williame, pela dedicação, orientação e ajuda para a realização deste trabalho.*

*Ao professor Dr. Giancarlo (UNIT) por ter cedido o eletrodo de diamante dopado com boro.*

*Aos professores, Dr. Sherlan (UFPB) e a Dra. Kátia (UFPB) pelas grandes contribuições na pré banca.*

*Aos amigos do Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria – LAQA, em especial, a Aline, Anabel, Flaviano, Adriano, Fátima, Renato, Licarion, Paulo, Pablo, Edilene, Flaviana, Renata, Raissa, Érika, Soledade, Wellington, Ilanna, Daisy, Jefferson, Eduardo, Mayara, Francisco e aos demais que fazem parte do laboratório que me ajudaram de forma direta ou indireta para a realização do meu trabalho.*

*Aos amigos, em especial, Camylla, Darcy, Eline, Roberta, Tarcísio, Anderson, Marcelle, Jéssica, Andressa, Yasmine, Rômulo, Rosane, Leonice, Vanusa e Daniel, meu muito obrigado pelo companheirismo.*

*Aos alunos, professores e funcionários da pós-graduação em química da UFPB.*

*Ao CNPq pela bolsa concedida.*

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objetivos .....	2
1.1.1. Geral .....	2
1.1.2. Específicos .....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	4
2.1. Pesticidas: considerações gerais .....	4
2.1.1. Toxicidade dos pesticidas .....	5
2.1.2. Classificação dos pesticidas .....	6
2.2. Carbamatos .....	7
2.2.1. O inseticida metomil .....	8
2.3. Métodos analíticos aplicados à análise do metomil .....	10
2.4. Técnicas voltamétricas .....	12
2.4.1. Voltametria cíclica .....	12
2.4.2. Voltametria de pulso diferencial .....	14
2.4.3. Voltametria de onda quadrada .....	16
2.4.4. Voltametria de Redissolução .....	18
2.5. Eletrodo de trabalho .....	18
3. EXPERIMENTAL .....	21
3.1. Reagentes e soluções .....	21
3.2. Eletrodo .....	21
3.3. Equipamentos e técnicas .....	22
3.4. Pré-tratamento do eletrodo .....	22
3.5. Testes de adsorção no eletrodo de trabalho DDB .....	23
3.6. Procedimentos experimentais .....	24
3.7. Parâmetros experimentais .....	24
3.8. Tratamento dos dados .....	24

3.9. Variáveis de desempenho analítico .....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	27
4.1. Comportamento eletroquímico do metomil .....	27
4.1.1. Eletroatividade e escolha do eletrodo de trabalho .....	27
4.1.2. Efeito da polarização sobre o eletrodo de DDB .....	29
4.1.3. Voltametria cíclica e voltametria varredura linear .....	29
4.1.4. Voltametria de onda quadrada.....	33
4.1.5. Voltametria de pulso diferencial .....	35
4.2. Determinações analíticas de metomil.....	39
4.2.1. Voltametria de onda quadrada.....	39
4.2.2. Voltametria de pulso diferencial .....	44
5. CONCLUSÕES .....	51
5.1 Propostas Futuras .....	51
REFERÊNCIAS .....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Fórmula geral dos carbamatos.....	7
<b>Figura 2</b> – Estrutura química do metomil. ....	8
<b>Figura 3</b> – Sinal de excitação proveniente da técnica VC (i), voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase-reversível (iii) e irreversível (iv) (adaptado de BRETT e BRETT, 1996). ....	13
<b>Figura 4</b> – Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva com o tempo, em técnicas de pulso (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003). ....	15
<b>Figura 5</b> – Sinal de excitação proveniente da técnica VPD (A) e voltamograma típico da VPD (B) (Adaptado de BRETT e BRETT, 1996). ....	15
<b>Figura 6</b> – Sinal de excitação proveniente da técnica VOQ (A), voltamograma esquemático de um processo redox de um sistema reversível da VOQ (B) e de um sistema irreversível (C) (Adaptado de BRETT e BRETT, 1996; SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003). ....	17
<b>Figura 7</b> – Fotografia do eletrodo DDB. (A) filme de DDB; (B) contato elétrico; (C) isolamento do contato elétrico através de uma resina epóxi Araldite® e (D) uma placa de cobre. ....	22
<b>Figura 8</b> – Sistema potenciostático. A) Potenciostato Eco Chemie e o módulo polarográfico. B) Célula eletroquímica. (Adaptado de RIBEIRO, 2012). ....	22
<b>Figura 9</b> – Voltamogramas de onda quadrada de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 2,0) registrados em eletrodo de ouro: (...) na ausência, (—) na presença de 1,0 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de metomil e (—) após adições sucessivas de (1,5; 2,0 e 2,4) × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de metomil. ...	27
<b>Figura 10</b> – Voltamogramas de onda quadrada obtidos em 1,0 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 2,0) (—) e apenas em tampão BR (...), em diferentes eletrodos de trabalho: A) CV e B) DDB. (—) Adição de 2,3 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de metomil.....	28
<b>Figura 11</b> – Voltamogramas de onda quadrada de metomil 1,0 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> em tampão BR (pH = 2,0) em eletrodo de DDB: (—) não polarizado; (—) anodicamente polarizado; (—) catodicamente polarizado.....	29
<b>Figura 12</b> – Voltamogramas cíclicos de uma solução de metomil 3,3 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0): (...) apenas na solução do eletrólito de suporte; (—) 1 <sup>a</sup> , (—) 2 <sup>a</sup> , e (—) 3 <sup>a</sup> varreduras.....	30

<b>Figura 13</b> – A) Voltamogramas de varredura linear em diferentes velocidades de varredura para os picos P <sub>2</sub> e P <sub>3</sub> de uma solução de $3,3 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em solução tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH=2,0): na (...) ausência e (—) presença de metomil. $v = 50$ mV s <sup>-1</sup> . Influência das correntes de pico I <sub>p2</sub> e I <sub>p3</sub> com a $v$ (B) e a $v^{1/2}$ (C). D) Gráfico do log (I <sub>p2</sub> e I <sub>p3</sub> ) vs log $v$ . (●) P <sub>2</sub> , (○)P <sub>3</sub> .	31
<b>Figura 14</b> – Voltamogramas de onda quadrada de soluções de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). A) $1,3 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> e B) $9,4 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> . Correntes total – I <sub>t</sub> , direta – I <sub>d</sub> e reversa – I <sub>r</sub> .	34
<b>Figura 15</b> – Voltamogramas de onda quadrada da (—) 1 <sup>a</sup> e (—) 2 <sup>a</sup> varredura, obtidos em $2,3 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 2,0).	34
<b>Figura 16</b> – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para medidas simultânea de metomil em uma faixa de concentração de $1,3$ a $9,4 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 2,0).	35
<b>Figura 17</b> – A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $2,3 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em diferentes eletrólitos em função do pH. B) Relação do E <sub>p</sub> com o pH: (□) P <sub>1</sub> e (○) P <sub>5</sub> .	35
<b>Figura 18</b> – A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em diferentes eletrólitos em função do pH. B) Relação do E <sub>p</sub> com o pH: (●) P <sub>2</sub> , (■) P <sub>3</sub> e (▲) P <sub>4</sub> .	36
<b>Figura 19</b> – Voltamogramas de pulso diferencial correspondentes ao efeito de adsorção de uma solução $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil. A) Adsorção livre em (...) tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0) e (—) após 10 min de incubação na solução de metomil. B) Varreduras sucessivas em tampão: (...) BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0) e na presença de metomil, (—) 1 <sup>a</sup> e (—) 3 <sup>a</sup> varreduras; (—) 1 <sup>a</sup> varredura após transferência do DDB a uma nova solução tampão.	38
<b>Figura 20</b> – Influência da frequência sobre a segunda etapa de oxidação do metomil. (A) Relação da I <sub>p2</sub> vs $f$ e inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 3,0); (B) Relação I <sub>p2</sub> vs $f^{1/2}$ .	40
<b>Figura 21</b> – Influência do incremento sobre a segunda etapa de oxidação do metomil sobre o (●) E <sub>p</sub> e a (○) I <sub>p</sub> . Inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 3,0).	41
<b>Figura 22</b> – Influência da amplitude sobre a segunda etapa de oxidação do metomil. Inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 3,0).	41

<b>Figura 23</b> – Influência da pré-concentração, em circuito aberto, de metomil. A) Relação entre $I_p$ vs $t_d$ . Inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 3,0). B) Relação entre $I_p$ vs $\omega$ . Inserção de voltamogramas de onda obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 3,0).....	42
<b>Figura 24</b> – Curva analítica e inserção de voltamogramas de onda quadrada para adições crescentes de uma solução $1,0 \times 10^{-2}$ de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 3,0). ....	43
<b>Figura 25</b> – Influência do intervalo de tempo sobre a segunda etapa de oxidação do metomil. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). ....	45
<b>Figura 26</b> – Influência do incremento de potencial sobre a segunda etapa de oxidação do metomil. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). ....	45
<b>Figura 27</b> – Influência da amplitude sobre a segunda etapa de oxidação do metomil. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). ....	46
<b>Figura 28</b> – Influência da pré-concentração, em circuito aberto, de metomil. A) Relação entre $I_p$ vs $t_d$ . Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). B) Relação entre $I_p$ vs $\omega$ . Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em $1,7 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0).....	47
<b>Figura 29</b> – Curva analítica e inserção de voltamogramas de pulso diferencial para adições crescentes de uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). ....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Classificação toxicológica dos pesticidas (Adaptado HENAO e COREY, 1986). 6	6
<b>Tabela 2</b> – Limite de tolerância aceitável de alguns carbamatos em culturas brasileiras (Adaptado de SKLÁDAL <i>et al.</i> , 1997). .....	7
<b>Tabela 3</b> – Teste de diagnósticos utilizando a VC para processos redox controlados por difusão. (Adaptado de BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001). .....	14
<b>Tabela 4</b> – Testes de diagnóstico em processos redox utilizando a VOQ (Adaptado de SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003). .....	17

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>BR</b>	Britton-Robinson
<b>CLAE</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>CSEM</b>	Centro Suíço de Eletrônica e Microtécnica
<b>DDB</b>	Diamante dopado com boro
<b>DDT</b>	[1,1,1-tricloro-2-bis-(p-clorofenil)-etano]
<b>DPR</b>	Desvio padrão relativo
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
$E_p$ ou $E$	Potencial de pico (“a” anódico e “c” catódico)
<b>EPA</b>	(do inglês: <i>Environmental Protection Agency</i> ) – Agência de Proteção ambiental
$F$	Frequência de aplicação de pulso
<b>HF-CVD</b>	(do inglês: Hot Filament Chemical Vapor Deposition) – Técnica por filamento quente
$I_d$	Corrente direta
$I_p$ ou $I$	Corrente de pico (“a” anódico e “c” catódico)
$I_r$	Corrente reversa
$I_t$	Corrente total ou resultante
<b>IT</b>	Intervalo de tempo
<b>IUPAC</b>	(do inglês: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ) – União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>LQ</b>	Limite de quantificação
<b>TM</b>	Tempo de modulação
$V$	Velocidade de varredura
<b>VC</b>	Voltametria Cíclica
<b>VOQ</b>	Voltametria de Onda Quadrada
<b>VPD</b>	Voltametria de Pulso Diferencial
<b>VE</b>	Voltametria de Escada
$W_{1/2}$	Largura a meia altura
$\Delta E_p$	Amplitude de pulso
$\Delta E_s$	Incremento de potencial
$\Delta E_t$	Largura de pulso ou tempo de modulação

## RESUMO

COSTA, D. J. E. **Metomil: investigação eletroquímica e desenvolvimento de metodologias voltamétricas usando eletrodo de diamante dopado com boro** 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2013.

Metomil é um inseticida carbamato amplamente empregado no controle de pragas em culturas agrícolas. É um contaminante em potencial das águas subterrâneas (meia-vida de 50 semanas) apresentando efeitos nocivos aos peixes, invertebrados aquáticos e mamíferos, sendo relatados vários casos de envenenamento humano, prejudicando o sistema nervoso central. Em geral, sua determinação analítica envolve métodos cromatográficos, fluorimétricos, espectrofotométricos de fluorescência de raios X, além do uso de biossensores amperométricos e voltametria cíclica com eletrodo de ouro, demonstrando o uso de metodologias eletroquímicas para determinação de metomil. Neste estudo se fez uso de um eletrodo de diamante dopado com boro devido às suas propriedades intrínsecas: ampla janela de potencial e baixa adsorção de moléculas orgânicas. Assim, foi estudado o comportamento eletroquímico do metomil usando VC, VOQ e VPD, sendo propostas metodologias para a determinação de metomil por VOQ e VPD. Através do estudo de pH, realizado pela técnica VPD, foram observados cinco processos de oxidação ( $E_{p1} \approx +1,2$  V,  $E_{p2} \approx +1,6$  V,  $E_{p3} \approx +1,8$  V,  $E_{p4} \approx +1,5$  V e  $E_{p5} \approx +0,8$  vs.  $E_{Ag/AgCl}$ ) em DDB catodicamente polarizado, sendo  $P_2$  mais sensível. Uma metodologia empregando VOQ foi desenvolvida, sendo as melhores condições de análise: pH 3,0 (tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup>),  $f = 35$  s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_s = 4$  mV,  $\Delta E_p = 40$  mV,  $t_d = 10$  s e  $\omega = 1.500$  rpm, obtendo uma faixa linear de  $6,6 \times 10^{-5}$  a  $4,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, contudo esse método não apresentou recuperação aceitável para o nível de concentração de metomil estudado, conforme AOAC-I. A técnica de VPD foi utilizada como uma alternativa para a determinação de metomil. As melhores condições de análise da VPD que proporcionaram a resposta voltamétrica mais sensível foram: pH 2,0 (tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup>), IT = 0,2 s,  $\Delta E_s = 4$  mV,  $\Delta E_p = 50$  mV,  $t_d = 10$  s e  $\omega = 2.000$  rpm. A excelente resposta do material pré-concentrado permitiu o desenvolvimento de uma metodologia analítica com uma faixa de linearidade de  $5,0 \times 10^{-6}$  até  $4,1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com limites de detecção e quantificação de  $1,2 \times 10^{-6}$  e  $4,1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. O sensor apresentou repetibilidade (DPR = 1,1%) e reprodutibilidade (DPR = 1,7%), mostrando-se viável com recuperações em torno de 87% para formulações comerciais.

**Palavras-chave:** eletroquímica, voltametria, eletrodo de diamante dopado com boro, metomil.

## ABSTRACT

COSTA, D. J. E. **Methomyl: electrochemical research and development voltammetric methodologies using boron-doped diamond electrode**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2013.

Methomyl is a carbamate insecticide widely used to control pests in crops. It is a potential contaminant in groundwater (half-life of 50 weeks) showing harmful effects to fish, aquatic invertebrates, and mammals, reported several cases of human poisoning, affecting the central nervous system. In general, involves the analytical chromatographic methods, fluorometric, spectrophotometric fluorescence X-rays, and the use of cyclic voltammetry and amperometric biosensors with gold electrode, demonstrating the use of electrochemical methods for determination of methomyl. This study made use of an electrode of boron-doped diamond due to its intrinsic properties: wide potential window and low adsorption of organic molecules. Thus, we studied the electrochemical behavior of methomyl using CV, SWV and DPV, being proposed methodologies for the determination of methomyl by SWV and DPV. Through the study of pH, determined by means of VPD were observed five oxidation processes ( $E_{p1} \approx +1,2$  V,  $E_{p2} \approx +1,6$  V,  $E_{p3} \approx +1,8$  V,  $E_{p4} \approx +1,5$  V and  $E_{p5} \approx +0,8$  vs.  $E_{Ag/AgCl}$ ) on DDB cathodically polarized, being more sensitive  $P_2$ . A methodology was developed using VOQ, being the best analysis conditions: pH 3.0 (BR buffer  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_p = 40 \text{ mV}$ ,  $t_d = 10 \text{ s}$  and  $\omega = 1500 \text{ rpm}$ , obtaining a linear range of  $6,6 \times 10^{-5}$  a  $4,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . However, this method did not provide the acceptable recovery at the concentration studied level for methomyl, according to AOAC-I. The VPD technique was used as an alternative for the determination of methomyl. The best conditions for the analysis of VPD that provided the most sensitive voltammetric response were: pH 2.0 (BR buffer  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $IT = 0,2 \text{ s}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$ ,  $t_d = 10 \text{ s}$  and  $\omega = 2000 \text{ rpm}$ . The material excellent response preconcentrate allowed the development of an analytical with a linearity range from  $5.0 \times 10^{-6}$  to  $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  with limits of detection and quantification  $1.2 \times 10^{-6}$  and  $4.1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively. The sensor showed good repeatability (RSD = 1.1%) and reproducibility (RSD = 1.7%), being feasible with recoveries around 87% for commercial formulations.

**Keywords:** electrochemistry, voltammetry, electrode of boron-doped diamond, methomyl.

# Capítulo 1: INTRODUÇÃO

---

## **1. INTRODUÇÃO**

O uso de pesticidas para combater pragas, doenças e plantas daninhas em culturas agrícolas é conhecido desde a antiguidade. A aplicação dos pesticidas nas culturas pode ser feita por via sólida, líquida ou gasosa. O seu uso inadequado pode causar danos à saúde humana (carcinogênese, mutagênese, teratogênese, neurotoxicidade, desregulações endócrinas, alterações imunológicas e na reprodução (SPADOTTO, 2006)) e ao meio ambiente (contaminação de solos, águas superficiais e subterrâneas, atmosfera e alimentos). Além disso, há o risco de diminuição ou até eliminação de algumas espécies (MARASCHIN, 2003; SPADOTTO, 2006).

A aplicação de pesticidas por via líquida é a mais comumente utilizada e, geralmente, por diluição em água, o que facilita o seu transporte pelas águas da chuva através do escoamento podendo chegar até os córregos, rios, açudes e lagos, provocando mudanças no ecossistema afetado (GEBLER e SPADOTTO, 2004; SPADOTTO, 2006).

Os pesticidas podem sofrer processos de decomposição química, fotodecomposição e degradação biológica transformando-se, completamente ou não, em outros compostos, que podem apresentar persistência e toxicidade maiores ou menores que a molécula original. Ocorrendo a transformação completa, tem-se como produtos finais dióxido de carbono, sais minerais e água (SPADOTTO, 2006).

É indiscutível que todos os pesticidas têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos. Estas substâncias são geralmente usadas como acaricidas, fungicidas, herbicidas e inseticidas para o controle de uma ampla variedade de pragas em culturas de frutas e vegetais (NUNES *et al.*, 1998). Quanto à classificação, os inseticidas podem ser agrupados em diferentes classes de substâncias, das quais se destacam os organoclorados, organofosforados, piretróides e carbamatos, cujo princípio ativo é formado por estruturas moleculares semelhantes (GARCIA, 1997).

Os inseticidas carbamatos, tais como aldicarb, carbaril, carbofuran, furadan e metomil são amplamente utilizados na agricultura e silvicultura industriais (SKLÁDAL *et al.*, 1997). Contudo, são tóxicos, atuando assim, como inibidores da enzima acetilcolinesterase, presente em vertebrados e insetos, hidrolisando o neurotransmissor acetilcolina, perturbando a transmissão dos impulsos nervosos (NUNES, JEANTRY e MARTY, 2004).

O número de casos de contaminação de ambientes aquáticos por pesticidas tem crescido nos últimos anos. Desses, aponta-se a contaminação (direta e/ou indireta) das águas superficiais quer seja pelo lançamento de resíduos de carbamatos gerados pelo mau gerenciamento dos despejos industriais ou por derramamentos acidentais. Garcia (1997) afirma que esses contaminantes decompõem-se rapidamente em sistemas aquáticos naturais, acarretando, em longo prazo, efeitos adversos para os animais aquáticos.

O carbamato metomil, por exemplo, apresenta alta toxicidade, podendo ser absorvido por organismos vivos, seja pela respiração, ingestão ou por contato dérmico (FERNANDES *et al.*, 2011). Além disso, é considerado um contaminante em potencial das águas subterrâneas (meia-vida de 50 semanas) apresentando efeitos nocivos aos peixes, invertebrados aquáticos e mamíferos, sendo relatados vários casos de envenenamento humano, prejudicando o sistema nervoso central (FARRÉ, *et al.*, 2002).

Devido aos graves problemas que os pesticidas causam à saúde humana e ao meio ambiente, o desenvolvimento de métodos e técnicas precisas para a identificação e a quantificação de resíduos dessas substâncias é de grande importância. Tradicionalmente, as técnicas cromatográficas são as mais empregadas para a investigação de resíduos de pesticidas, nos mais diferentes meios (GALLI *et al.*, 2006). Alternativamente, técnicas eletroanalíticas vêm ganhando destaque na investigação e quantificação de pesticidas, pois possibilitam estudos de processos de degradação, avaliação dos mecanismos de redução e/ou oxidação eletroquímica, além de permitir a verificação da formação de produtos intermediários tóxicos, ao homem e ao meio ambiente (SOUSA *et al.*, 2004).

Nesse contexto, propõe-se a investigação eletroquímica do metomil e o desenvolvimento de metodologias voltamétricas para análise desse composto em baixos níveis de concentração.

### 1.1. Objetivos

#### 1.1.1. Geral

Investigar a oxidação eletroquímica do inseticida metomil e desenvolver metodologias voltamétricas para a sua determinação em formulações comerciais.

### 1.1.2. Específicos

- ☞ Escolher o eletrodo de trabalho;
- ☞ Investigar as propriedades eletroquímicas do metomil sobre o eletrodo de trabalho escolhido, utilizando as técnicas de: voltametria cíclica (VC), voltametria de varredura linear (VVL), voltametria de onda quadrada (VOQ) e voltametria de pulso diferencial (VPD);
- ☞ Desenvolver metodologias voltamétricas para determinação de metomil estabelecendo as variáveis de desempenho analítico: limites de detecção e quantificação, repetibilidade e reprodutibilidade;
- ☞ Aplicar as metodologias para determinar o teor de metomil em uma amostra comercial.

**Capítulo 2:**  
**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

---

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Pesticidas: considerações gerais

Agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, remédios de plantas, venenos e pesticidas são algumas das inúmeras terminologias adotadas para denominar um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas (FUNDACENTRO, 1998). No entanto, a utilização do termo pesticida acarreta algumas divergências entre diferentes grupos de trabalho, a saber: as indústrias protetoras os chamam de defensivos agrícolas, os ambientalistas de agrotóxicos e os agricultores e químicos de pesticidas (LOPES, 2006).

Com efeito, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC) define pesticidas como:

[...] substâncias ou misturas de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. São bioativos e capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos, produtos agrícolas em geral, madeira e produtos derivados de madeira e seus derivados. (STEPHENSON *et al.*, 2005)

O uso de substâncias naturais com poder pesticida, como o piretro, é conhecido desde a antiguidade (GALLI *et al.*, 2006). Em 1872 foi relatada, pela primeira vez, a síntese de pesticidas pelo químico Ottmar Zeidler. Contudo, apenas na década de 30 a grande maioria dos compostos químicos usados como pesticidas foram desenvolvidos, a exemplo do organoclorado DDT [1,1,1-tricloro-2-bis-(p-clorofenil)-etano], usado em programas de saúde pública. Devido à sua degradabilidade e ao modo de dispersão, este pesticida causa grandes problemas para o ambiente e a saúde, sendo, portanto, proibido comercialmente nos Estados Unidos em 1972 e, nove anos depois no Brasil (ETO, 1977).

No Brasil, a década de 70 foi à época de grande expansão da produção e do uso de pesticidas, em virtude dos incentivos para a produção agrícola e a política de exportação. Desde então, com a expansão do mundo agrícola dirigido pelo aumento dos níveis populacionais, a pesquisa de novos pesticidas tem crescido consideravelmente (LARA e BATISTA, 1992). Assim, o uso de pesticida assumiu proporções assustadoras na última década. Entre o ano de 2001 a 2008, a venda dessas substâncias passou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais de US\$ 7 bilhões, alcançando a posição de maior consumidor mundial de venenos. Nos últimos anos o Brasil tornou-se também o principal destino de produtos banidos

no exterior. Segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), são usados nas lavouras brasileiras pelo menos dez produtos proscritos na União Européia, Estados Unidos, China e outros países (LONDRES, 2011).

Em 2010, o mercado nacional movimentou cerca de US\$ 7,3 bilhões e representou 19% do mercado global de agrotóxicos. Em 2011 houve um aumento de 16,3% das vendas, alcançando US\$ 8,5 bilhões, sendo que as lavouras de soja, milho, algodão e cana-de-açúcar representam 80% do total das vendas do setor. Já os Estados Unidos foram responsáveis por 17% do mercado mundial, que girou em torno de US\$ 51,2 bilhões (CARNEIRO *et al.*, 2012). Existe uma concentração do mercado de agrotóxicos em determinadas categorias de produtos. Os herbicidas, por exemplo, representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas respondem por 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e as demais categorias de agrotóxicos 29% (CARNEIRO *et al.*, 2012).

### 2.1.1. Toxicidade dos pesticidas

A dose letal 50 ( $DL_{50}$ ) é o parâmetro mais comumente usado para a avaliação toxicológica dos pesticidas. Normalmente, a  $DL_{50}$  mais referenciada é a aguda oral. A  $DL_{50}$  é definida como a dose que possivelmente causará a morte de 50% da população em estudo. Esta dose geralmente é expressa em função da massa do agente tóxico inoculada (mg) por unidade de massa corpórea da espécie em estudo (kg). Os testes toxicológicos são realizados em camundongos ou cobaias e extrapolados para seres humanos, já que as reações comportamentais são extremamente parecidas com a sensibilidade dos organismos humanos (BAPTISTA, BAHIA-FILHO e TREVIZAN, 2001).

De acordo com a literatura, os inseticidas apresentam  $DL_{50}$  (aguda oral) variando entre 1 – 500 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto que os fungicidas e herbicidas apresentam  $DL_{50}$  acima de 5.000 mg kg<sup>-1</sup>, com raras exceções (BAPTISTA, BAHIA-FILHO e TREVIZAN, 2001).

Os pesticidas são classificados em quatro classes toxicológicas indicadas por rótulos, compostos por faixas coloridas, que indicam o grau de toxicidade (**Tabela 1**).

**Tabela 1** – Classificação toxicológica dos pesticidas (Adaptado HENAO e COREY, 1986).

Classe	DL <sub>50</sub> Oral (mg kg <sup>-1</sup> )		DL <sub>50</sub> Dermal (mg kg <sup>-1</sup> )		Dose Letal*
	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido	
I Extremamente Tóxico (faixa vermelha)	< 5	< 20	< 10	< 40	1 pitada
II Altamente Tóxico (faixa amarela)	5 – 50	20 – 200	10 – 100	40 – 400	1 colher de chá
III Medianamente Tóxico (faixa azul)	50 – 500	200 – 2.000	100 – 1.000	400 – 4.000	2 colheres de sopa
IV Pouco Tóxico (faixa verde)	> 500	> 2.000	> 1.000	> 4.000	Até dois copos

\* Homem adulto

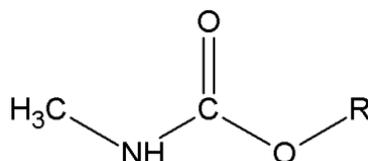
### 2.1.2. Classificação dos pesticidas

Os pesticidas químicos podem ser classificados quanto a sua origem em inorgânicos e orgânicos. Os inorgânicos (chumbo, arsênio, mercúrio) foram utilizados por muito tempo, mas foram substituídos por compostos orgânicos, que são biodegradáveis. Os orgânicos são atualmente os principais e podem ser de origem: animal (óleos animais), petrolífera (óleos minerais), vegetal (óleos vegetais, nicotina, piretrinas) e organo-sintética (clorados, fosforados, piretróides, carbamatos etc) (ETO, 1977). Esses compostos podem ser utilizados para diferentes finalidades com ação: inseticida (controle de insetos), fungicida (combate fungos), herbicida (combate plantas daninhas), raticida (age sobre ratos), molusquicida (combate moluscos), acaricida (elimina ácaros), nematocida (age sobre nematoides do solo), bactericida (controle de bactérias), entre outras (LOPES, 2006).

Os pesticidas, sobretudo os que atuam com ação inseticida, compreendem uma larga variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais e, conseqüentemente, com diferentes modos de ação, biotransformação e eliminação. Algumas classes químicas são compostas por organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, derivados de uréia, bupiridílios e nitrocompostos, que podem causar riscos à saúde e ao meio ambiente (GALLI *et al.*, 2006; GARCIA, 1997). Neste estudo, enfatiza-se a classe dos carbamatos.

## 2.2. Carbamatos

Em geral, os carbamatos são aplicados como inseticidas, fungicidas e herbicidas, apresentando, à temperatura ambiente, elevada instabilidade em condições neutras e alcalinas. Estes compostos são sais ou ésteres do ácido carbâmico, com substituições dos hidrogênios hidroxílicos e amínicos, por átomos, grupos funcionais ou radicais, **Figura 1**, (GALLI *et al.*, 2006; NUNES *et al.*, 1998).



**Figura 1** – Fórmula geral dos carbamatos.

Devido ao seu amplo espectro de atividade biológica para controle de pragas, os carbamatos são cada vez mais utilizados que os organoclorados e organofosforados. Além disso, apresentam baixa ação residual, baixa toxicidade em longo prazo e elevada atividade inseticida. Comercialmente, essas substâncias são conhecidas principalmente como: sevin (carbaril), baygon (propoxur), temik (aldicarb), furadan (carbofuran) e lannate (metomil) (FILHO *et al.*, 2008). Podem ser absorvidas por organismos vivos seja por via oral, respiratória ou dérmica, distribuindo-se rapidamente nos tecidos e órgãos, inibindo a enzima colinesterase, comprometendo o funcionamento do organismo (BARON, 1991; FILHO *et al.*, 2008; MACHEMER e PICKEL, 1994).

Na **Tabela 2** estão os valores aceitáveis pela ANVISA para alguns inseticidas carbamatos em produtos de origem vegetal.

**Tabela 2** – Limite de tolerância aceitável de alguns carbamatos em culturas brasileiras (Adaptado de SKLÁDAL *et al.*, 1997).

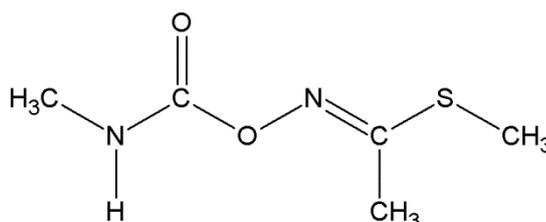
Níveis ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Algodão	Banana	Batata	Cana-de- açúcar	Tomate	Milho
Aldicarb	100	30	1.000	20	10	-
Carbaril	1.000	5.000 (a)	-	500	-	1.000
Carbofuran	100	100	500	100	10	-
Metomil	100	-	100	-	1.000	100
Propoxur	30	-	500	-	-	-

<sup>(a)</sup> na casca

A Resolução CONAMA 20/1986 estabelecia limites máximos de concentração para carbamatos totais para águas de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (classe 1, 5 e 7) e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  (classe 3) (CONAMA, 1986). Posteriormente, a Resolução CONAMA 357/2005 define somente os limites máximos permitidos para o carbaril em: águas doces de classe 1 e 2 (0,02  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), águas doces de classe 3 (70  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e águas salinas e salobras (0,32  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (CONAMA, 2005).

### 2.2.1. O inseticida metomil

Fabricado inicialmente pela DuPont em 1966 e amplamente comercializado a partir de 1967 sob a marca Lannate<sup>®</sup>, o metomil, **Figura 2**, (*S*-metil-*N*-(metilcarbamoiloxi) tioacetimidato; fórmula molecular  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ ), é um inseticida pertencente ao grupo das *N*-metilcarbamatos de oximas, classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (*Environmental Protection Agency* – EPA) como de uso restrito (PADILLA *et al.*, 2007; AKTAR *et al.*, 2010; SCOY *et al.*, 2013). Pode ser usado como inseticida de contato, matando os insetos-alvo através do contato direto, ou como inseticida sistêmico, devido a sua capacidade sistêmica de intoxicação dos insetos-alvo, sendo capaz de ser absorvido pelas plantas sem ser fitotóxica (AKTAR *et al.*, 2010). Outras formulações utilizando-o como ingrediente ativo são conhecidas, a exemplo do Flytek, Kipsin, Lanox, Memilene, Methavin, Methomex e Nudrin (LU e HEE, 1998; PEREIRA e GONÇALVES, 2007).



**Figura 2** – Estrutura química do metomil.

É um sólido cristalino a temperatura ambiente, apresenta ponto de fusão de 78–79°C, tem uma pressão de vapor de 6,65 mPa a 25°C e decompõe-se acima de 180°C. Apresenta solubilidade em água (57,9 g L<sup>-1</sup>), metanol (1000 g L<sup>-1</sup>), acetona (730 g L<sup>-1</sup>), etanol (420 g L<sup>-1</sup>), isopropanol (220 g L<sup>-1</sup>) e tolueno (30 g L<sup>-1</sup>), a 25°C (LU e HEE, 1998). É utilizado no controle de artrópodes, como aranhas, carrapatos, moscas, besouros, pulgões, cigarrinhas e ácaros, assim sendo amplamente indicado para controle de pragas em culturas de algodão, batata, brócolis, couve, milho, repolho, soja, tomate e trigo.

O metomil é de classe toxicológica I, sendo, portanto, extremamente tóxico aos mamíferos. Valores de  $DL_{50}$  (via oral) são registrados para ratos (17–24 mg  $kg^{-1}$ ), camundongos (10 mg  $kg^{-1}$ ) e porquinhos-da-índia (15 mg  $kg^{-1}$ ). É considerado moderado a altamente tóxico para os peixes, com relatos de valores de  $DL_{50}$  de 3,4 mg  $L^{-1}$  para a truta-arco-íris com exposição de 96 horas e, altamente tóxico para invertebrados aquáticos (FARRÉ *et al.*, 2002). Vários estudos apontam que a  $DL_{50}$  para o homem é de aproximadamente 12 a 15 mg  $kg^{-1}$ , apresentando como sintomas de intoxicação: náusea, miose, dor de cabeça, salivação, vômitos, dor abdominal, além disso, capaz de deprimir o sistema nervoso central (ELLENHORN, 1997).

A afinidade de sorção de metomil em solos é muito baixa, logo, pode facilmente causar contaminação dos recursos hídricos. A alta solubilidade em água e o baixo coeficiente de partição de carbono orgânico no solo (igual a 0,16) fazem desse inseticida um contaminante em potencial para águas subterrâneas, apresentando efeitos nocivos aos peixes, invertebrados aquáticos e mamíferos, sendo relatados vários casos de envenenamento humano (acidental ou suicida), prejudicando o sistema nervoso central. O metomil apresenta um tempo de meia vida de 6 dias (com arejamento e luz solar) e 50 semanas em águas superficiais e subterrâneas, respectivamente (FARRÉ *et al.*, 2002).

Estudos desenvolvidos pelas agências de proteção ambiental americana evidenciaram a contaminação de águas de superfície e subterrânea, quer seja durante a aplicação efetiva deste composto ou mesmo após longo período da sua utilização (AKTAR *et al.*, 2010; TOMAŠEVIĆ *et al.*, 2010,). Um desses estudos revelou a presença de metomil na ordem de 10 mg  $L^{-1}$  em 25 das 1.023 amostras de águas subterrâneas analisadas, sendo as soluções aquosas rapidamente decompostas quando aeradas (sob a luz solar) ou alcalinizadas (FARRÉ *et al.*, 2002).

Embora a intoxicação por metomil em humanos não tenha sido amplamente estudada, são conhecidas na literatura vários casos de envenenamento. No Japão, a maioria dos casos fatais registrados, por ingestão, foram diagnosticados após a realização da autópsia e exames toxicológicos (KINOSHITA *et al.*, 2013). Foi registrado também, caso em que um homem de 60 anos tenha sido contaminado por inalação e absorção transdérmica ao pulverizar metomil em sua estufa; exames clínicos revelaram uma concentração de 1,6 mg  $L^{-1}$  de metomil no sangue (TSATSAKIS *et al.*, 2001).

Durante o período de 1992 a 2002, no Brasil, especificamente na microrregião de Dourados – Mato Grosso do Sul, foram relatadas intoxicações provocadas por agrotóxicos de

uso agrícola, incluindo o metomil (PIRES, CALDAS e RECENA, 2005). Nos anos de 2003 e 2004, ocorreram intoxicações fatais no Arquipélago da Madeira (PEREIRA, JOAQUIM e PROENÇA, 2012). No município de Sobral – Ceará, um estudo de investigação epidemiológica possibilitou a identificação do carbamato metomil como o agente tóxico encontrado em tapiocas consumidas por 57 pessoas desse município (FILHO *et al.*, 2008).

Fatalidades humanas decorrentes do uso de aditivos ou interações sinérgicas entre metomil e outros produtos químicos também são relatadas. Tem-se como exemplo o caso em que níveis de concentrações de metomil (3–8 ng mL<sup>-1</sup>) e de nicotina (222–733 ng mL<sup>-1</sup>) tenham sido mensuráveis no sangue, e também em concentrações elevadas no estômago, de um homem de 35 anos de idade. A combinação destes acarretou danos ao sistema nervoso central, culminando com a sua morte (MORIYA e HASHIMOTO, 2005).

Devido aos graves problemas que o uso demasiado de metomil causa à saúde humana e ao meio ambiente, o desenvolvimento de métodos e técnicas precisas para a identificação e a quantificação de resíduos dessas substâncias é de grande importância. A ANVISA estabelece que o limite máximo de resíduos de metomil permitido seja de 0,1 mg kg<sup>-1</sup> para as culturas de soja e milho, 1,0 e 3,0 mg kg<sup>-1</sup> para as culturas de tomate e couve, respectivamente (ANVISA, 2009; SCOY *et al.*, 2013).

### 2.3. Métodos analíticos aplicados à análise do metomil

Em geral, a determinação analítica de metomil envolve métodos cromatográficos, fluorimétricos e espectrofotômetros de fluorescência de raios X. Chapman e Harris (1979) determinaram resíduos de metomil e oxamil e suas oximas em culturas por cromatografia a líquido e a gás. A detecção destes compostos foi realizada por meio de seus éteres de trimetilsilil-oxima com detector de ionização em chama, seletivo a enxofre.

Ito *et al.*, (1998) determinaram metomil em sangue empregando a cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa, usando um derivado de uma oxima. Duas faixas lineares foram obtidas: uma de 1 a 100 ng g<sup>-1</sup> e a outra de 100 a 5.000 ng g<sup>-1</sup>, com limite de detecção de 0,5 ng g<sup>-1</sup> para a menor faixa.

A degradação fotocatalítica, a determinação da via de reação e a presença de produtos intermediários de metomil foram estudadas por Tamimi *et al.*, (2006). A taxa de decomposição foi medida utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com um detector com arranjo de diodo e a presença de produtos intermediários foi determinada

utilizando um CLAE acoplado com espectrometria de massa, enquanto que a sua mineralização foi acompanhada usando cromatografia de íons e a análise de carbono orgânico total.

Venkateswarlu *et al.*, (2007) desenvolveram um método para análises de rotina de 10 multi-classes de resíduos de pesticidas, inclusive o metomil, em amostras de uvas frescas usando a cromatografia líquida com ionização em *electrospray* acoplado com espectrometria de massa.

Wei, Li e Wang (2007) desenvolveram um método para a determinação de metomil em amostras de água combinando a microextração com dispersão líquido-líquido e sistema CLAE com detecção de comprimento de onda variável. A faixa linear obtida foi de 3 – 5000 ng mL<sup>-1</sup> tendo como limite de detecção um valor de 1,0 ng mL<sup>-1</sup>.

Fan *et al.*, (2009) desenvolveram um método fluorimétrico para a determinação de metomil em amostras ambientais, apresentando uma faixa linear de 0,04 – 2,2 mg mL<sup>-1</sup> com limite de detecção de 0,011 mg mL<sup>-1</sup>.

Kinoshita *et al.*, (2013) aplicaram a espectrometria de fluorescência de raio x para identificar intoxicação por metomil usando cromatografia gasosa acoplada a um espectrofotômetro de massa, sendo determinada uma concentração de oxima de metomil de 4,0 mg mL<sup>-1</sup> no sangue.

Considerando a natureza eletroquímica da resposta analítica, consta na literatura alguns trabalhos que fazem uso de biossensores amperométricos, eletroquimiluminescência e voltametria cíclica para a determinação de metomil.

Diferentes biossensores amperométricos foram desenvolvidos fazendo uso da enzima colinesterase para a determinação de carbamatos, incluindo o metomil, em amostras ambientais, com a resposta dos sensores amperométricos monitoradas em +350 mV vs E<sub>Ag/AgI</sub> (SKLÁDAL *et al.*, 1997; NUNES *et al.* 1998) e +370 mV vs E<sub>Ag/AgI</sub> (NUNES *et al.*, 1999).

Lin e Chen (2006) determinaram metomil e outros carbamatos em águas naturais, utilizando a eletroquimiluminescência do Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> com um eletrodo modificado com nanotubos de carbono e voltametria cíclica.

Fernandes *et al.*, (2011) determinaram o metomil através da inibição da lacase usando um biossensor de cerâmica de carbono e voltametria de onda quadrada, apresentando resultados comparáveis aos obtidos com CLAE a 95% de confiança.

Tomašević *et al.*, (2009) investigaram o comportamento eletroquímico do metomil em eletrólito neutro usando um eletrodo de ouro e voltametria cíclica. A resposta voltamétrica foi

monitorada na faixa de concentração de 4–16 mg L<sup>-1</sup>. Os autores reforçam em sua revisão de literatura que estudos voltamétricos para a redução de metomil tenham sido desenvolvidos usando voltametria de pulso diferencial e eletrodo de mercúrio<sup>1</sup>; e polarografia de pulso diferencial (com corrente contínua e alternada) e voltametria cíclica<sup>2</sup>, sendo observado um processo irreversível com a transferência de 4 elétrons.

### 2.4. Técnicas voltamétricas

As técnicas voltamétricas encontram larga aplicação em estudos nas mais diversas áreas do conhecimento como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental, físico-química e química analítica, objetivando tanto a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias orgânicas e inorgânicas, quanto o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003).

A voltametria compreende um grupo de técnicas eletroquímicas, nas quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície de um eletrodo indicador ou de trabalho, durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003; BRETT e BRETT, 1996).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a VC, VE, VPD e a VOQ, estas duas últimas mais usadas para estudos de redissolução por apresentar maior sensibilidade.

#### 2.4.1. Voltametria cíclica

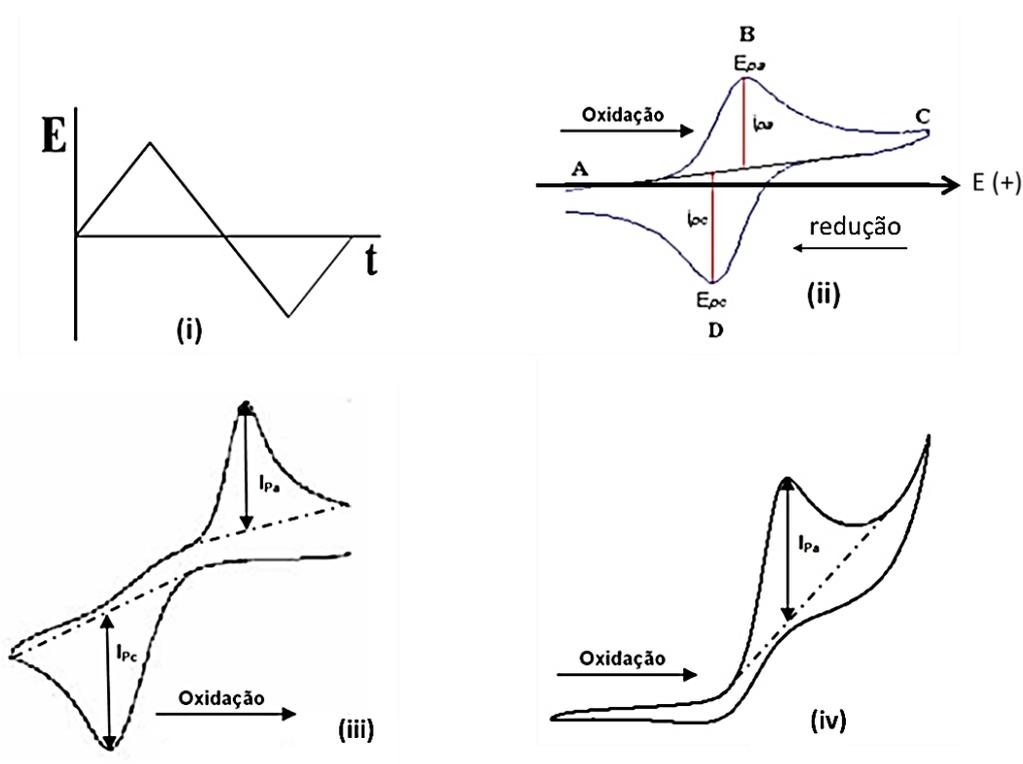
A VC é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Nesta técnica realiza-se a varredura de potencial direta e inversa em vários ciclos sucessivos observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. A eficiência desta técnica 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 adsorptivos (WANG, 2006).

---

<sup>1</sup> STARA, V.; KOPANICA, M.; *Coll. Czech. Chem. Comm.* **49**: 1282, 1984.

<sup>2</sup> SUBBALAKSHMAMMA, M.; SREEDHAR, M.; JYOTHI, N. V.; DAMODAR, J.; REDDY, S. J. *Trans. SAEST*, **34**: 35, 1999. CAN 131: 239094.

Nessa técnica, o potencial aplicado ao eletrodo varia numa velocidade fixa, e ao atingir o potencial final desejado, a varredura é invertida. Para processos reversíveis, a essa perturbação, um par de picos, catódico e anódico, possibilita identificar os seguintes parâmetros eletroquímicos necessários à caracterização do processo eletrodico ocorrido: potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ ), correntes de pico catódico e anódico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ) e os potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001; ZOSKI, 2006). A ilustração do sinal de excitação e os voltamogramas cíclicos registrados, caracterizando a reversibilidade dos processos eletroquímicos, encontram-se na **Figura 3**. Para um sistema irreversível, nenhum pico reverso aparece ao se inverter a direção da varredura.



**Figura 3** – Sinal de excitação proveniente da técnica VC (i), voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase-reversível (iii) e irreversível (iv) (adaptado de BRETT e BRETT, 1996).

Os testes diagnósticos da VC são baseados na dependência do potencial de pico e da corrente de pico em função do estudo da variação da velocidade de varredura e permitem obter, principalmente, informações acerca da reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons e da presença de reações químicas acopladas (GREEF *et al.*, 1985). Os testes diagnósticos para caracterização de cada tipo de processo redox estão descritos na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Teste de diagnósticos utilizando a VC para processos redox controlados por difusão. (Adaptado de BRETTE e BRETTE, 1996; BARD e FAULKNER, 2001).

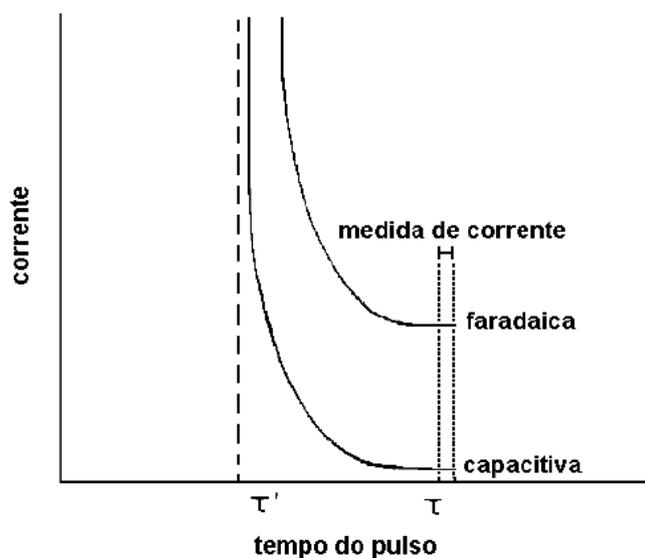
REVERSÍVEL	QUASE REVERSÍVEL	IRREVERSÍVEL
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p$ aumenta com $v$	$I_p \propto v^{1/2}$
$ I_{pa}/I_{pc}  = 1$	$ I_{pa}/I_{pc}  = 1$ se $\alpha' = 0,5$	Ausência de pico reverso
$E_p =  E_{pa} - E_{pc}  = 59/n$ (mV)	$E_p > 59/n$ (mV) e aumenta com $v$	$ dE_p/d\log v  = 29,6/(\alpha n')$ (mV)
$ E_p - E_{p/2}  = 56,6/n$ (mV)	-	$ E_p - E_{p/2}  = 47,7/(\alpha n')$ (mV)
$E_p$ independe de $v$	$E_p$ depende de $v$	$E_p$ depende de $v$

$I_p$ : corrente de pico (“a” anódico e “c” catódico)  
 $v$ : velocidade de varredura  
 $E_p$ : potencial de pico (“a” anódico e “c” catódico)

$\alpha$  = proporcional  
 $\alpha'$  = coeficiente de transferência de carga  
 $n$  = números de elétrons

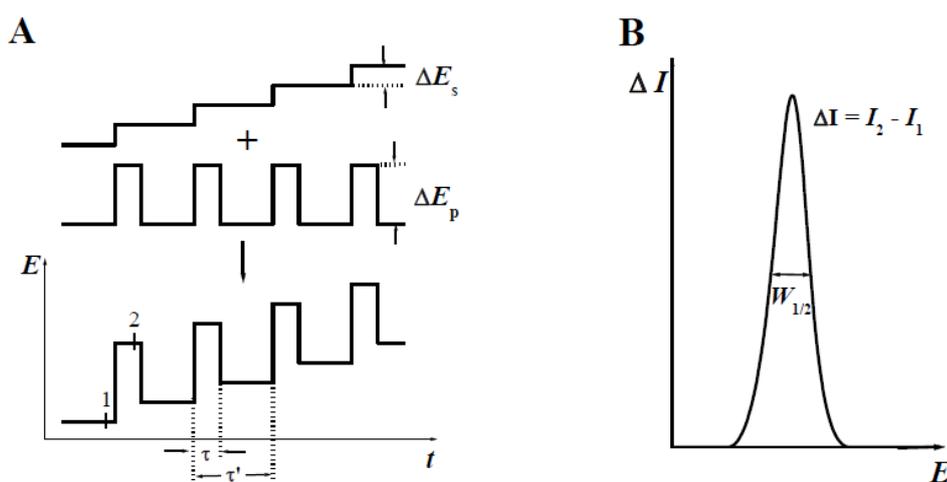
#### 2.4.2. Voltametria de pulso diferencial

As técnicas de pulso são amplamente adotadas em Química Analítica devido às altas sensibilidades obtidas, particularmente na presença de correntes de fundo, tal como aquelas que podem resultar da redução do oxigênio dissolvido. Nestas técnicas, a corrente capacitiva é proporcional a  $e^{-t/RC}$ , onde  $t$  é o tempo,  $R$  a resistência da solução e  $C$  a capacitância da dupla camada elétrica e a corrente faradaica é proporcional a  $t^{-1/2}$ . O decaimento da corrente capacitiva, após a aplicação do pulso de potencial, é muito mais rápido que o da faradaica, pois ao se aplicar o pulso, ocorre um aumento da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a leitura da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desconsiderada. (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003). Assim, as medidas de corrente somente são realizadas após a contribuição da corrente capacitiva ter sido minimizada, como pode ser observado na **Figura 4**.



**Figura 4** – Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva com o tempo, em técnicas de pulso (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003).

Na VPD, pulsos de potencial sucessivos de igual amplitude ( $\Delta E_p$ ) são aplicados sobre uma rampa linear ou escada de potencial com incremento ( $\Delta E_s$ ) em intervalos de tempo e a corrente é medida antes do pulso ser aplicado ( $I_1$ ) e logo no final do pulso ( $I_2$ ), **Figura 5A**. Estas correntes são subtraídas, já que a primeira é principalmente a contribuição da corrente capacitiva e a segunda a contribuição da corrente faradaica, e então registradas contra o potencial, gerando o voltamograma de pulso diferencial, **Figura 5B**, (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001).



**Figura 5** – Sinal de excitação proveniente da técnica VPD (A) e voltamograma típico da VPD (B) (Adaptado de BRETT e BRETT, 1996).

O tempo  $\tau$  durante o qual o pulso de potencial é aplicado define a largura do pulso. O tempo  $\tau'$  é o intervalo entre duas aplicações sucessivas de pulso, e determina conjuntamente com o valor de  $\Delta E_s$  e a velocidade de varredura  $v = \tau \Delta E_s$ . Em VPD, a  $v$  varia normalmente entre 1 e 10 mV s<sup>-1</sup> (BRETT e BRETT, 1996; ZOSKI, 2006).

### 2.4.3. Voltametria de onda quadrada

A VOQ foi criada em 1953, quando Barker e colaboradores estudavam uma maneira de compensar a corrente capacitiva residual obtida nas análises polarográficas. Com o progresso da tecnologia analógica e digital, apenas nos anos 80, estudos realizados por Osteryoung, puderam incorporá-la nos polarógrafos, devido a sua forma de varredura rápida (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001).

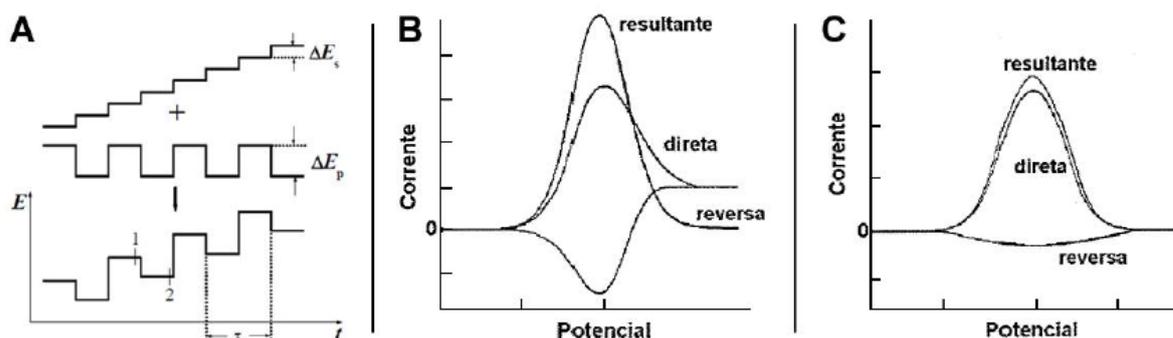
A VOQ é uma técnica em que a variação de potencial é realizada na forma de uma escada, onde pulsos de potencial ( $\Delta E_p$ ) de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante ( $\Delta E_s$ ) e duração  $2t_p$  (período). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto e reverso, originando um pico simétrico com posição, largura e altura característicos do sistema avaliado ( $\Delta I$ ), que é um sinal obtido diferencialmente, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001).

Nesta técnica, o regime de amostragem permite obter como resposta três tipos de curvas: a corrente  $I_1$  (ou  $I_d$ ) registrada no final do pulso de potencial direto (corrente direta), a corrente  $I_2$  (ou  $I_r$ ) registrada no final do pulso reverso (corrente reversa) e a corrente total ou resultante ( $\Delta I$  ou  $I_t$ ) que corresponde à diferença entre essas duas. A corrente  $I_2$  possui sinal contrário a  $I_1$  (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003; ZOSKI, 2006). O sinal de excitação e os voltamogramas correspondentes às amostragens de corrente estão apresentados na **Figura 6**.

A VOQ apresenta as seguintes vantagens em comparação às outras técnicas de pulso (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001):

- ☞ Registro de correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura (pode alcançar até 1 Vs<sup>-1</sup>), com excelente discriminação entre a corrente capacitiva e a faradaica, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica;

- ☞ Baixo consumo de espécies eletroativas e redução nos problemas de passivação dos eletrodos;
- ☞ Em muitos casos, a interferência do O<sub>2</sub> dissolvido é pouco significativa em medidas com VOQ;
- ☞ A velocidade efetiva para uma análise por VOQ é dada pelo produto da frequência ( $f$ ) de aplicação de pulso e  $\Delta E_s$ .



**Figura 6** – Sinal de excitação proveniente da técnica VOQ (A), voltamograma esquemático de um processo redox de um sistema reversível da VOQ (B) e de um sistema irreversível (C) (Adaptado de BRETT e BRETT, 1996; SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003).

Os testes de diagnósticos da VOQ são baseados na dependência do potencial de pico e da corrente de pico em função do estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial e permitem obter, principalmente, informações a cerca da reversibilidade e irreversibilidade do processo de transferência de elétrons (SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003). Os testes diagnósticos para caracterização de cada tipo de processo redox estão descritos na **Tabela 4**.

**Tabela 4** – Testes de diagnóstico em processos redox utilizando a VOQ (Adaptado de SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003).

SISTEMA	DIAGNÓSTICOS	
	Relação $I_p$ e $f$	Relação $E_p$ e $\log f$
IRREVERSÍVEL	$I_p = kf(\text{linear})$	$\Delta E_p / \Delta \log(f) = -59/\alpha n \text{ (mV)}$ (com R*, ou R e P** adsorvido)  $\Delta E_p / \Delta \log(f) = -29/n \text{ (mV)}$ (sem adsorção do P)
REVERSÍVEL	$I_p = kf^{1/2}(\text{linear})$	Relação não linear (com adsorção do P e do R)
QUASE-REVERSÍVEL	Não linear	Não linear

$f$ : frequência de aplicação de pulso;  $E_p$ : potencial de pico;  $n$ : número de elétrons;  $I_p$ : corrente de pico; \* Reagente; \*\* Produto;  $\alpha$ : coeficiente de transferência de carga

### 2.4.4. Voltametria de Redissolução

As técnicas de redissolução estão associadas às reações eletroquímicas no qual o analito é pré-concentrado no eletrodo de trabalho antes da varredura e aquisição de sinal inicial. Logo, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa do limites de detecção alcançados para estas espécies químicas. As principais técnicas que se utilizam de processos de pré-concentração são: voltametria de redissolução anódica e voltametria de redissolução catódica. A pré-concentração pode ser realizada por adsorção (em circuito aberto) ou aplicando-se um potencial de deposição. As análises por redissolução envolvem três etapas: deposição, equilíbrio e redissolução. A etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário ou em circuito aberto. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso (equilíbrio) e uma de determinação. Esta última consiste na redissolução da espécie anteriormente eletrodepositada para a solução (BARD e FAULKNER, 2001; WANG, 2006).

### 2.5. Eletrodo de trabalho

Associada à versatilidade das técnicas eletroanalíticas, a condutividade elétrica é um fator determinante para a escolha do material do eletrodo. Os eletrodos à base de carbono, a exemplo dos eletrodos de carbono vítreo (CV), apresentam diversas vantagens como ampla janela de potencial, baixas correntes de fundo e inércia química, quando comparados aos eletrodos de metais nobres, como o ouro e a platina. Contudo, estes últimos apresentam elevadas taxas de transferências de elétrons frente aos eletrodos de carbono, além de possibilitarem a formação de óxidos de ouro e platina na região de potenciais positivos, comprometendo a detecção de espécies que oxidam concomitante à formação desses óxidos (USLU e OZKAN, 2007). A literatura reporta, como uma boa alternativa, o uso de eletrodos de diamante após dopagem com algum material condutor, uma vez que o diamante puro possui características isolantes (BARROS *et al.*, 2005). A necessidade de implementação de um método para dopagem de filmes de diamante crescidos em laboratório, especialmente as dopagens com o elemento químico boro (proveniente do trimetilboro em concentrações entre 10 e 20.000 mg L<sup>-1</sup>), constituem os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), que têm ganhado força nos últimos anos por apresentarem um número importante de propriedades

eletroquímicas distinguíveis das de outros eletrodos comumente usados, tais como CV, grafite pirolítico, pasta de carbono, mercúrio, ouro e platina, (MEDEIROS *et al.*, 2008; PEDROSA, CODOGNOTO e AVACA, 2003).

Os eletrodos DDB apresentam uma ampla janela de potencial em soluções aquosas (até 3 V), baixas correntes de fundo, baixos efeitos de adsorção de moléculas orgânicas e baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido (FRANÇA *et al.*, 2012; KRAFT, 2007; MEDEIROS *et al.*, 2012; SALAZAR-BANDA, *et al.*, 2006; SALAZAR-BANDA, *et al.*, 2010; SALAZAR BANDA, EINAGA e MARTINEZ-HUITLE, 2012; SUFFREDINI, *et al.*, 2004).

A condutividade superficial do eletrodo de DDB é influenciada por polarizações anódicas e/ou catódicas, mostrando-se sensível à presença de compostos inorgânicos (peróxido de hidrogênio, nitratos, nitritos, oxigênio dissolvido e os íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) e orgânicos (adenosina, ácido ascórbico, cafeína, aminoácidos, ácidos nucleicos, antibióticos e pesticidas carbamatos) em diferentes matrizes com concentrações em nível de traços (ANDRADE *et al.*, 2011; KRAFT, 2007; OLIVEIRA e OLIVEIRA-BRETT, 2010; SALAZAR-BANDA, *et al.*, 2006). Se por um lado o eletrodo constituído por terminações superficiais de hidrogênio (geradas por polarizações catódicas) apresenta caráter hidrofóbico, afinidade eletrônica negativa e alta condutividade, por outro, as terminações superficiais em oxigênio (geradas por polarizações anódicas) possuem natureza hidrofílica, apresenta afinidade eletrônica positiva e tem baixa condutividade (OLIVEIRA e OLIVEIRA-BRETT, 2010). Nesse contexto, algumas aplicações analíticas para análise de pesticidas empregando eletrodos de DDB são relatadas.

Pedrosa, Codognoto e Avaca (2003) combinaram a sensibilidade da VOQ com a excelente condutividade do eletrodo de DDB catodicamente polarizado para a determinação de 4-clorofenol em águas naturais em uma faixa de concentração de 16,2 a 21,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ , com limite de detecção de 6,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ . De forma semelhante, França *et al.*, (2012) propuseram a determinação simultânea dos pesticidas carbendazim e fenamifos utilizando a VOQ em  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte. A curva analítica para a detecção de carbendazim apresentou linearidade numa faixa de concentração de 0,50 a 15,0  $\mu\text{M}$ , com uma sensibilidade de 0,080 A/mol  $\text{L}^{-1}$  e uma linearidade de 0,998. A oxidação do fenamifos no eletrodo BDD apresentou uma faixa de concentração de 0,5 a 25,0  $\mu\text{M}$  e sensibilidade de 0,14 A/mol  $\text{L}^{-1}$ . Os experimentos de recuperação apresentaram valores entre 70 e 100% de amostras fortificadas. Antes das análises, o eletrodo BDD era submetido a um tratamento

anódico (+3,0 V vs Ag / AgCl, durante 10 min) para remover a película hidrofóbica, seguido de um tratamento catódica (-3,0 V vs Ag / AgCl para 10 minutos) para um melhor condicionamento.

Samet, Agengui e Abdelhédi (2010) estudaram eletroquimicamente a cinética de degradação do pesticida clorpirifós em soluções aquosas utilizando um eletrodo de DDB. Antes das análises, o eletrodo era submetido a uma polarização em  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 30 minutos em uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  para remover qualquer tipo de impureza da sua superfície.

**Capítulo 3:**  
**EXPERIMENTAL**

---

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho foram de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich e, no preparo das soluções, utilizou-se água purificada em sistema Milli-Q Plus 18 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup>.

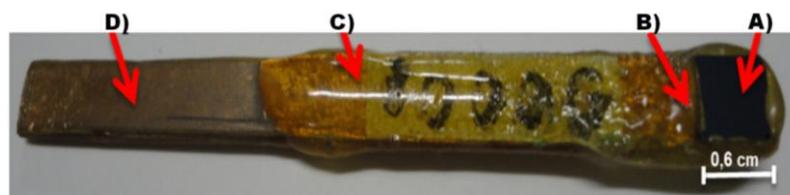
Solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparada segundo os procedimentos descritos por [Ensafi, Khayamian e Khaloo \(2004\)](#): mistura de 2,3 mL de ácido acético glacial, 2,7 mL de ácido fosfórico e 5g de ácido bórico diluídas para 1L de solução, foi utilizada como eletrólito de suporte. O pH da solução foi ajustado em um medidor de pH (pHmetro 713 da Metrohm) para uma faixa de valores de 2,0 até 12,0 com adições de uma solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Para os experimentos eletroquímicos, preparou-se uma solução estoque de metomil 1,0  $\times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em água purificada. Solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada na etapa de polarização do eletrodo de DDB.

#### 3.2. Eletrodo

A célula eletroquímica (vidro Pyrex<sup>®</sup> fechada com uma tampa de Teflon<sup>®</sup>) era equipada com três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl – KCl (3,0 mol L<sup>-1</sup>), um fio de platina como eletrodo auxiliar e como eletrodo de trabalho, empregou-se um eletrodo de CV ( $\phi$ = 3 mm). O comportamento eletroquímico do metomil também foi investigado sob os eletrodos de trabalho: ouro ( $\phi$ = 2 mm) e DDB (dopagem de 8.000 ppm e área geométrica ( $A_g$ ) = 0,36 cm<sup>2</sup>).

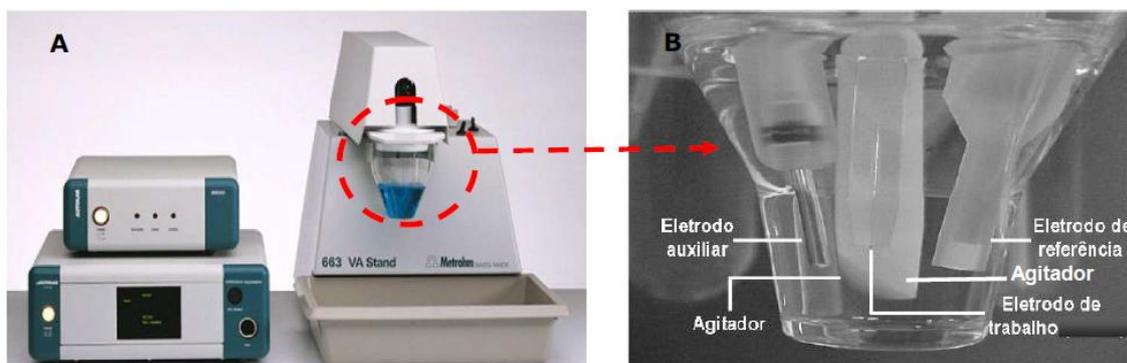
O eletrodo de DDB, **Figura 7**, foi adquirido do Centro Suíço de Eletrônica e Microtécnica (CSEM), Neuchâtel, Suíça, e sintetizado sobre um substrato de silício pela técnica por filamento quente, HF-CVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*), com temperatura elevadas entre 2.440 e 2.560 °C, cuja fase gasosa consistia em metano, com excesso de hidrogênio e trimetilboro como gás de dopagem. O contato elétrico foi formado entre o filme de DDB e uma placa de cobre usando liga estanho/chumbo (soldagem). O filme foi isolado com resina epóxi Araldite<sup>®</sup> ([SALAZAR-BANDA et al., 2006](#)).



**Figura 7** – Fotografia do eletrodo DDB. (A) filme de DDB; (B) contato elétrico; (C) isolamento do contato elétrico através de uma resina epóxi Araldite® e (D) uma placa de cobre.

### 3.3. Equipamentos e técnicas

As medidas foram realizadas em potenciostato/galvanostato Eco Chemie,  $\mu$ Autolab® Tipo II, acoplado a um módulo polarográfico Metrohm, 663 VA Stand®, funcionando no modo potenciostático, interfaceado a um microcomputador, **Figura 8**. Utilizaram das técnicas VC, VVL, VPD e VOQ.



**Figura 8** – Sistema potenciostático. A) Potenciostato Eco Chemie e o módulo polarográfico. B) Célula eletroquímica. (Adaptado de RIBEIRO, 2012).

### 3.4. Pré-tratamento do eletrodo

Os eletrodos de CV e ouro foram polidos mecanicamente sob um papel de filtro umedecido com spray de grão de diamante ( $1 \mu\text{m}$ ) da Kemet International Ltda, UK. Após o polimento, o eletrodo era lavado abundantemente com fortes jatos de água deionizada sobre sua superfície. Posteriormente, os eletrodos foram condicionados em ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  mediante 10 voltamogramas cíclicos, numa janela de 0 a  $+1,4 \text{ V}$  com velocidade de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ . Antes da realização das medidas propriamente ditas, foram realizadas 10 varreduras no eletrólito suporte, para então ser registrado o sinal do branco. Essas varreduras foram necessárias para maior estabilidade da linha de base dos voltamogramas e diminuir o efeito dos produtos de oxidação que possam aparecer no caso do eletrodo de ouro.

O eletrodo DDB, antes da realização das medidas eletroquímicas, era sempre submetido a dois procedimentos eletroquímicos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ : uma polarização anódica para limpar a superfície do DDB (aplicação de um potencial de  $+3,0 \text{ V}$  por  $120 \text{ s}$ ) seguida de uma polarização catódica para ativar a sua superfície (aplicação de um potencial de  $-3,0 \text{ V}$  por  $240 \text{ s}$ ). Esse procedimento foi realizado em células diferentes da célula de medida com o analito sob investigação, usando as etapas de pré-tratamento disponível na janela de execução das técnicas VC, VOQ e VPD, sem agitação da solução durante a polarização (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006; SALAZAR-BANDA *et al.*, 2010).

O procedimento foi realizado diariamente antes do início das medidas voltamétricas, sendo repetido quando necessário. Entretanto, o tempo utilizado na polarização era bem menor, uma polarização anódica – aplicação de um potencial de  $+3\text{V}$  por  $20 \text{ s}$  seguida de uma polarização catódica – aplicação de um potencial de  $-3\text{V}$  por  $40\text{s}$ , com o objetivo de se obter resultados reprodutíveis e confiáveis, tendo em vista mudanças estruturais na superfície do DDB decorrentes da perda de hidrogênio superficial causadas pela oxidação da superfície do DDB pelo oxigênio do ar (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2010).

### 3.5. Testes de adsorção no eletrodo de trabalho DDB

Possível influência de efeitos adsorptivos de metomil sobre a superfície do eletrodo de DDB foi investigada através de dois testes:

- ☞ Em eletrólito suporte: inicialmente três voltamogramas sucessivos foram registrados com DDB na presença de metomil. Em seguida, o DDB foi lavado com um jato de água deionizada e transferido para uma solução de eletrólito suporte puro, para registro do voltamograma na ausência de metomil.
- ☞ Adsorção livre: inicialmente foram registrados voltamogramas dos sinais do branco sobre DDB e em seguida o eletrodo foi imerso em uma solução de metomil por  $10 \text{ min}$  (sem agitação). Finalmente, o eletrodo foi lavado com um jato de água deionizada e transferido para uma solução de eletrólito suporte puro, para registro do voltamograma na ausência de metomil.

### 3.6. Procedimentos experimentais

As medições voltamétricas foram realizadas à temperatura ambiente em eletrólito de suporte (tampão BR) não deaerado, exceto para o registro dos voltamogramas de redução, no qual, foi utilizado gás nitrogênio de pureza elevada para desoxigenar a solução contida na célula eletroquímica pela passagem de um fluxo constante desse gás por 10 minutos, antes da realização dos ensaios voltamétricos. Para evitar contaminação, foram utilizadas duas células eletroquímicas: uma para o eletrólito de suporte (branco) e outra para eletrólito de suporte + alíquota de metomil.

### 3.7. Parâmetros experimentais

Os parâmetros experimentais para as medidas eletroquímicas foram: incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ) de 2 mV e velocidade de varredura ( $v$ ) de 100 mV s<sup>-1</sup> para VC; tempo de modulação (TM) de 70 ms, intervalo de tempo (IT) de 0,2 s, incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ) de 2 mV, amplitude de pulso ( $\Delta E_p$ ) de 50 mV, velocidade de agitação da solução ( $\omega$ ) de 1.500 rpm e velocidade de varredura ( $v$ ) de 10 mV s<sup>-1</sup> para VPD; e frequência de pulso ( $f$ ) de 25 s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_s$  de 2 mV,  $\Delta E_p$  de 50 mV e  $\omega$  de 1.500 rpm para VOQ. Além disso, a influência do pH foi analisada numa faixa de 2,0 a 12,0, empregando como eletrólito suporte soluções tampão BR (pH ajustado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>).

### 3.8. Tratamento dos dados

Os voltamogramas de pulso diferencial e de onda quadrada (exceto os da **Figura 13**) foram suavizados através da função *Savitsky-Golay smooth* nível 4 ou 3, dependendo do nível de ruído do sinal analítico, tendo como finalidade a eliminação do ruído de fundo sobreposto ao sinal voltamétrico. Posteriormente, era corrigido a linha de base através da função *moving average* com um *step window* de 3 mV, ambas disponíveis no software GPES versão 4.9. Tais tratamentos melhoram a visualização e identificação dos picos da oxidação do metomil em relação à linha de base sem a introdução de qualquer artefato. Contudo, a corrente de pico em alguns casos sofre redução (< 10%) em relação aos dados voltamétricos não tratados. Além desse software, também foi utilizado o Origin<sup>®</sup> 5.0 para tratamento dos dados.

### 3.9. Variáveis de desempenho analítico

O desenvolvimento de um método analítico necessita de processos de avaliação que estimem sua eficiência. Este processo é conhecido como validação e consiste em demonstrar a adequação do método ao seu propósito. Assim, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e exatidão, são as variáveis de desempenho analítico essenciais à validação de métodos analíticos (BRITO *et al.*, 2003).

A sensibilidade de um método é a capacidade que este tem, em determinado nível de confiança, de distinguir duas concentrações próximas. De acordo com a IUPAC, o limite de detecção, LD, expresso em unidades de concentração, é derivado da menor medida observada que pode ser distinguida do ruído de fundo de forma confiável. Já o limite de quantificação, LQ, é o valor limite que define o quanto de uma amostra pode ser detectada e quantificada com elevada precisão estatística, sendo este valor obtido acima do LD. Desta forma, entende-se por LQ a concentração de analito mínima que pode ser detectada quantitativamente com erro menor que 5% (P= 95%) (MOCÁK *et al.*, 1997; SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002).

Assim, a sensibilidade da metodologia será avaliada pelo cálculo do LD e LQ, conforme equações 1 e 2:

$$LD = 3S_b/b \quad (1)$$

$$LQ = 10S_b/b \quad (2)$$

onde  $S_b$  é o desvio padrão da média do sinal do branco (ou o desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica) e  $b$  é a sensibilidade da curva analítica, ou seja, o coeficiente angular em um nível de significância de 95%. Entende-se por branco de amostra, uma solução de iguais características ao solvente de amostra, excetuando-se a presença dos analitos de interesse à análise (MOKAC *et al.*, 1997).

A precisão foi avaliada com base no nível de repetibilidade (diferença máxima aceitável entre as repetições dos voltamogramas em um mesmo nível de concentração da amostra) e de reprodutibilidade (diferença máxima aceitável entre os resultados obtidos para o registro do voltamograma em amostras diferentes) do método proposto, calculados em termos do desvio padrão relativo (DPR) (PEREIRA *et al.*, 2008) de acordo com a equação 3.

$$CV = \%DPR = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

onde  $s$  é o desvio padrão do grupo de medidas e  $\bar{x}$  é a média do grupo de medições.

Outro parâmetro avaliado foi a exatidão, que fornece a relação entre o valor real da concentração do analito na amostra e o encontrado pelo método. Na ausência do material de referência certificado, a exatidão da metodologia foi avaliada pelo nível de recuperação (BURNS, DANZER e TOWNSHED, 2001) em uma amostra comercial de metomil (Lannate® 215 g L<sup>-1</sup> de metomil). A amostra foi diluída com água para soluções 1,0 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> para VPD e 1,0 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> para VOQ. Uma alíquota de 25 µL foi adicionada para uma célula eletroquímica contendo 3 mL do eletrólito de suporte, e curvas de recuperação foram obtidas para a amostra fortificada com três alíquotas de 25 µL de uma solução de metomil usando o método de adição de padrão. Cada medida foi realizada em triplicata.

A taxa de recuperação (%R) foi calculada através da relação percentual entre as quantidades de metomil recuperadas e adicionadas através da **Equação 4**.

$$\%R = \frac{\overbrace{\left(\frac{A}{B} \times \left(\frac{1}{V_0}\right)\right)_{Real} - [metomil]_{adicionado}}^{[metomil]_{obtido}}}{[metomil]_{adicionado}} \times 100 \quad (4)$$

**Capítulo 4:**  
**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

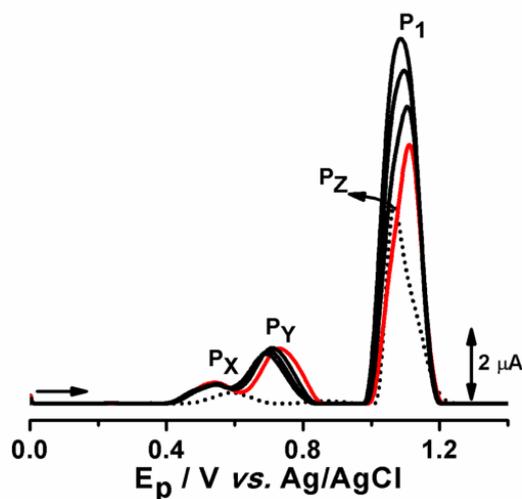
---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Comportamento eletroquímico do metomil

#### 4.1.1. Eletroatividade e escolha do eletrodo de trabalho

A eletroatividade de uma solução de metomil de concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0) foi estudada por VOQ em diferentes eletrodos de trabalho: ouro, CV e DDB. Os voltamogramas foram registrados, inicialmente, em uma janela de potencial de 0 a +1,4 V vs  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Variabilidade na corrente de fundo e quatro processos de oxidação,  $E_{\text{pX}} \approx +0,6 \text{ V}$ ;  $E_{\text{pY}} \approx +0,7 \text{ V}$ ;  $E_{\text{pZ}} \approx +1,0 \text{ V}$  e  $E_{\text{p1}} \approx +1,1 \text{ V}$ , foram verificados em eletrodo de ouro, **Figura 9**. Comportamento semelhante foi também observado por [Tomašević et al. \(2009\)](#) empregando uma solução de metomil  $16 \text{ mg L}^{-1}$  em  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de bicarbonato de sódio e VC ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ).

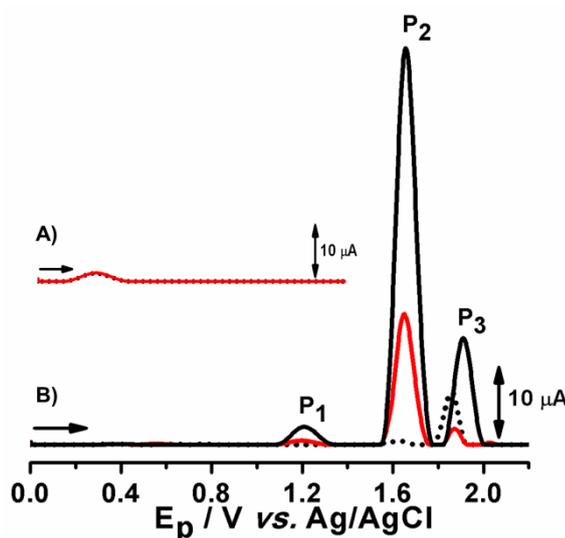


**Figura 9** – Voltamogramas de onda quadrada de metomil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 2,0) registrados em eletrodo de ouro: (...) na ausência, (—) na presença de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil e (—) após adições sucessivas de  $(1,5; 2,0 \text{ e } 2,4) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil.

Os processos X, Y e Z estão associados à formação dos óxidos de ouro ([TOLEDO et al., 2005](#)), podendo o processo referente ao pico  $P_1$  corresponder à oxidação do metomil. Tal evidência foi comprovada quando quatro alíquotas (uma de  $30 \mu\text{L}$  e três de  $15 \mu\text{L}$ ) de metomil  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , **Figura 9**, foram adicionadas em uma cela eletroquímica contendo 3 mL de uma solução tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0), sendo observado o crescimento da corrente de pico.

Embora tais resultados presumam a determinação de metomil, a adoção de uma metodologia de rotina, empregando eletrodo de ouro, limita-se a formação de óxidos de ouro nessa região de potencial, possibilitando o uso de eletrodos a base de carbono, como os eletrodos de CV e DDB, para essa determinação.

Nenhum processo eletroquímico foi diagnosticado em eletrodo de CV, **Figura 10A**. Alternativamente, considerando a larga faixa de potencial do eletrodo de DDB, uma varredura de potencial foi realizada em uma janela de potencial de 0 a + 2,2 V com o eletrodo catodicamente polarizado, **Figura 10B**. O pico de oxidação  $P_1$  ( $E_{p1} \approx +1,2$  V) desloca-se cerca de 100 mV quando comparado com o eletrodo de ouro, **Figura 9**, e dois novos processos de oxidação, identificados pelos picos  $P_2$  e  $P_3$ , ocorrem em  $E_{p2} \approx +1,6$  V e  $E_{p3} \approx +1,8$  V.

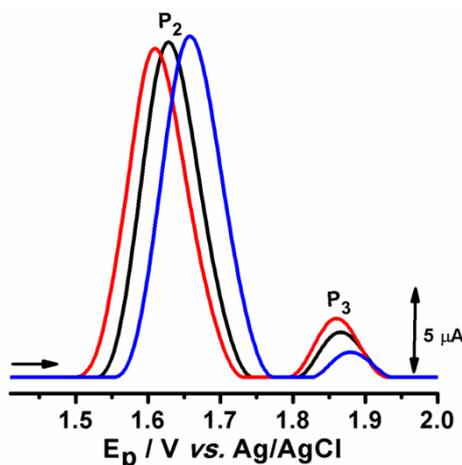


**Figura 10** – Voltamogramas de onda quadrada obtidos em  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 2,0) (—) e apenas em tampão BR (...), em diferentes eletrodos de trabalho: A) CV e B) DDB. (—) Adição de  $2,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil.

O pico  $P_2$  mostra-se mais sensível em relação aos demais e o  $P_3$  apresenta na presença da solução do eletrólito suporte uma intensidade de corrente de pico faradaica maior que a corrente faradaica do metomil para um nível de concentração  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, indicando que o sinal e o ruído estão praticamente do mesmo tamanho, estando o sensor no seu limite de detecção. Contudo, para uma concentração de metomil  $2,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> o ruído fica desprezível. Assim, sensibilidade e perfil voltamétrico foram fatores determinantes para a escolha do eletrodo de DDB para as etapas posteriores deste estudo.

#### 4.1.2. Efeito da polarização sobre o eletrodo de DDB

O efeito da polarização do eletrodo de DDB foi avaliado através dos voltamogramas de onda quadrada registrados para uma solução de metomil  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0), antes e após os tratamentos anódico (+3 V por 120 s) e catódico (-3 V por 240 s), em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , **Figura 11**.

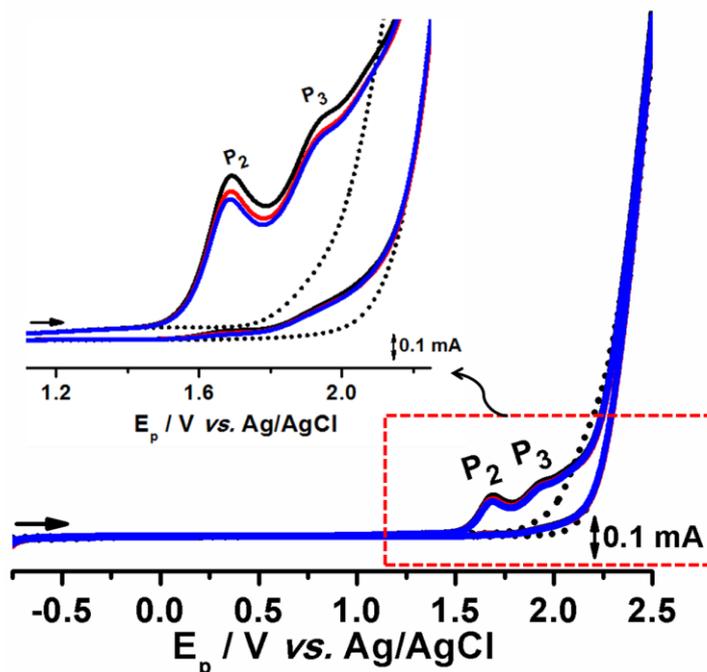


**Figura 11** – Voltamogramas de onda quadrada de metomil  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR (pH = 2,0) em eletrodo de DDB: (—) não polarizado; (—) anodicamente polarizado; (—) catódicamente polarizado.

Os picos  $P_2$  e  $P_3$  praticamente não sofrem influência das terminações superficiais geradas no eletrodo de DDB (polarização anódica: terminações em oxigênio; polarização catódica: terminações em hidrogênio) (SALAZAR-BANDA *et al.* 2010; OLIVEIRA e OLIVEIRA-BRETT, 2010), quando comparados ao eletrodo não polarizado. Contudo, antes de iniciar as medições voltamétricas e sempre que necessário, para uma melhor reprodutibilidade do sensor, um pré-tratamento catódico foi adotado após a superfície do DDB ter sido limpa com um pré-tratamento anódico. Salazar-Banda *et al.* (2010) corroboram essa escolha e atentam para o uso de polarizações catódicas em tempos curtos (por exemplo, 3 min ou menos), haja visto que longos tempos (a exemplo de 30 min) ocasionam a degradação física da superfície do DDB, através do fenômeno denominado erosão cavitativa.

#### 4.1.3. Voltametria cíclica e voltametria varredura linear

Voltamogramas cíclicos para uma solução de metomil  $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0) foram registrados em uma janela de potencial de -0,75 até +2,5 V vs Ag/AgCl, **Figura 12**.



**Figura 12** – Voltamogramas cíclicos de uma solução de metomil  $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0): (...) apenas na solução do eletrólito de suporte; (—) 1ª, (—) 2ª, e (—) 3ª varreduras.

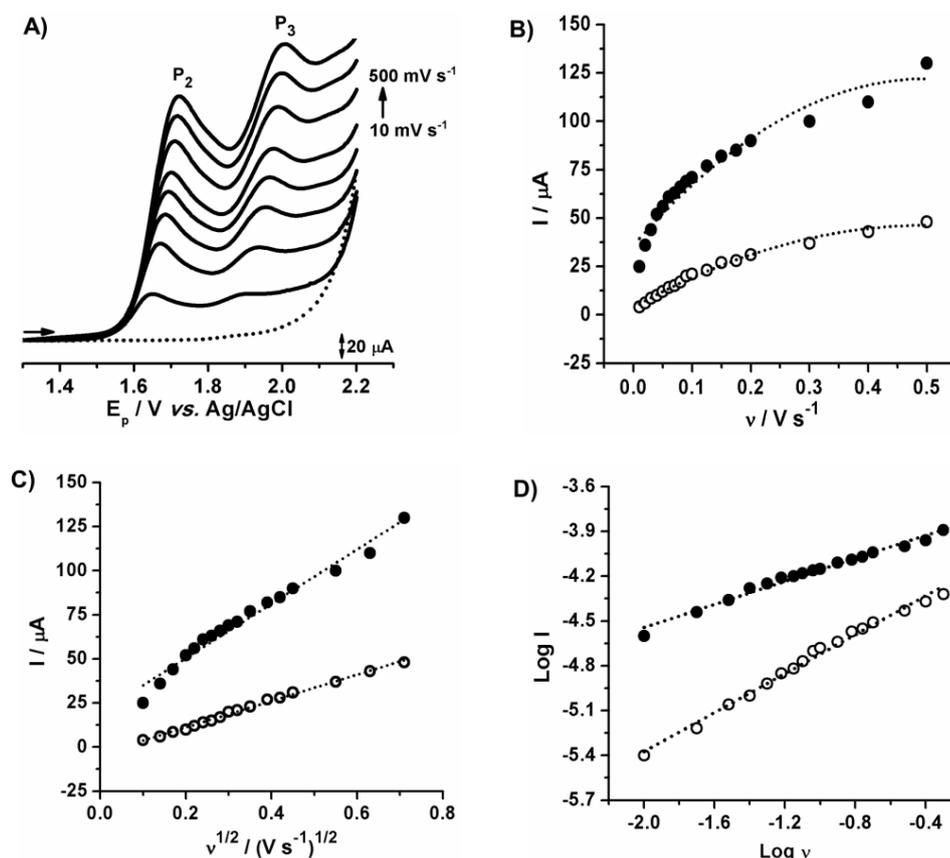
Na região de potenciais negativos, não foi observado sinal analítico, enquanto que, na de potenciais positivos foram observados dois processos de oxidação,  $E_{p2} \approx +1,7 \text{ V}$  e  $E_{p3} \approx +1,9 \text{ V}$ . Invertendo a varredura de potencial, não foi observado sinal analítico correspondente à redução, podendo ser um indicativo de processos irreversíveis. A ausência do processo  $P_1$ , anteriormente diagnosticado por VOQ (**Figura 10**), pode estar associada à sensibilidade da técnica nesse nível de concentração de metomil.

Voltamogramas de ciclos sucessivos obtidos na mesma solução, sem a limpeza da superfície do eletrodo, foram registrados visando obter informações de possíveis produtos de oxidação, além de ser um diagnóstico inicial sobre a natureza adsorptiva e/ou difusional do processo redox, não sendo observado nenhum produto de oxidação eletroativo.

O uso da VC para estudar o efeito da velocidade de varredura sobre a resposta eletroquímica de uma substância de interesse possibilita avaliar o grau de reversibilidade e a natureza do transporte do material eletroativo (BRETT e BRETT, 1996). O efeito da velocidade de varredura sobre o potencial e a corrente de pico de ambos os picos  $P_2$  e  $P_3$  foi investigado entre  $10$  a  $500 \text{ mV s}^{-1}$  por VVL, **Figura 13A**.

Sendo a dependência da corrente de pico uma função linear com a velocidade de varredura descrita pela equação  $I_p = K v^x$ , valores de  $x$  iguais a  $1,0$  e  $0,5$  são esperados para processos de eletrodos governados por adsorção e difusão, respectivamente (ERK, 2003). A

**Figura 13B** mostra que o gráfico da  $I_p$  vs  $v$  descreve uma relação não linear, sugerindo que os processos  $P_2$  e  $P_3$  são predominantemente governados por difusão, sendo este diagnóstico corroborado pela relação linear estabelecida entre  $I_p$  e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ), **Figura 13C**, que não passa pela origem, sugerindo a ocorrência de reações químicas acopladas à transferência de carga (SILVEIRA, 2008).



**Figura 13** – A) Voltamogramas de varredura linear em diferentes velocidades de varredura para os picos  $P_2$  e  $P_3$  de uma solução de  $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil em solução tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=2,0): na (...) ausência e (—) presença de metomil.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Influência das correntes de pico  $I_{p2}$  e  $I_{p3}$  com a  $v$  (B) e a  $v^{1/2}$  (C). D) Gráfico do  $\log(I_{p2}$  e  $I_{p3})$  vs  $\log v$ . (●)  $P_2$ , (○)  $P_3$ .

A literatura reporta que a natureza do transporte de massa também pode ser indicada considerando os valores do coeficiente angular para o gráfico  $\log I_p$  vs  $\log v$  iguais a 0,50 e 1,0 para processos difusionais e adsortivos, respectivamente (GOSSER Jr., 1993). Os gráficos do  $\log I_{p2}$  e  $\log I_{p3}$  vs  $\log v$ , **Figura 13D**, mostram valores de inclinação de 0,65 e 0,38 para os processos  $P_2$  e  $P_3$ , confirmando que os processos são controlados predominantemente por difusão.

A literatura estabelece que a equação  $|E_{pa} - E_{p/2}| = 47,7 \text{ mV}/(\alpha n_a)$  é indicada como ferramenta diagnóstica para sistemas irreversíveis controlados por difusão, em que

$|E_{pa} - E_{p/2}|$  é o módulo da diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura de pico e  $\alpha n_a$  é o produto do coeficiente de transferência de carga anódica e o número de elétrons transferidos na etapa determinante da velocidade (BRETT e BRETT, 1996). Experimentalmente, valores do  $|E_{pa} - E_{p/2}|$  iguais a 48 e 47 mV foram encontrados para os processos P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>, respectivamente. Assim, fornecendo valores de  $\alpha n_a$  iguais a 0,99 para P<sub>2</sub> e 1,01 para P<sub>3</sub>. Os valores fracionários de  $\alpha n_a$  confirmam a transferência eletrônica irreversível para ambos os processos (MANISANKAR, SELVANATHAN e VEDHI, 2006). As relações lineares observadas para os gráficos da I<sub>p2</sub> e I<sub>p3</sub> vs  $v^{1/2}$ , **Figura 13C**, obedecem as **Equações 5A e 5B** abaixo:

$$I_{p2} = 1,97 \times 10^{-5} + 1,54 \times 10^{-4} v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2} \quad (5A)$$

$$I_{p3} = -3,75 \times 10^{-6} + 7,47 \times 10^{-5} v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2} \quad (5B)$$

Em termos práticos, o coeficiente difusional para um composto que tem mais de um processo envolvido na reação deve ser estabelecido considerando o primeiro processo de oxidação, pois a partir daí pode haver influência de produto de oxidação (eletroativos e/ou não), corroborando com a adsorção de espécies, diminuindo a área eletroativa do eletrodo. Assim, diferentes valores de coeficiente de difusão poderiam ser obtidos para a molécula de metomil. Para fins ilustrativos, foram determinados diferentes valores para o coeficiente difusional para os processos P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>, considerando a ausência do processo P<sub>1</sub>, **Figura 13**.

As **Equações 5A e B** assumem uma forma semelhante à de Randles-Sevcik (**Equação 6**), empregada para sistemas irreversíveis ou quase-reversíveis, cujo transporte de massa é governado por difusão (BARD e FAULKNER, 2001; WANG, 2006).

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C_{metomil} D_{metomil}^{1/2} v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2} \quad (6)$$

onde, **n** é o número de elétrons transferidos durante as etapas de oxidação do metomil ( $n = 1e^-$ ) determinados por VPD (seção 4.1.5);  **$\alpha$**  é o coeficiente de transferência de carga;  **$n_a$**  é o número de elétrons envolvido no passo de transferência de carga ( $\alpha n_a = 0,99$  e  $1,01$  para os picos P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>, respectivamente);  **$D_{metomil}$**  é o coeficiente difusional do metomil em  $cm^2 s^{-1}$ ; **A** é a área eletroativa do eletrodo DDB em  $cm^2$  determinada pela equação de Randles-Sevcik para o sistema totalmente reversível  $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ , utilizando uma solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$  1,0 mmol

$L^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito de suporte ( $D_{K_3[Fe(CN)_6]} = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , seguindo o procedimento descrito por Hegde, Hosamani e Nandibewoor (2009)) estimada em  $0,22 \text{ cm}^2$ ;  $C_{\text{metomil}}$  é a concentração em  $\text{mol cm}^{-3}$  (equivalente a  $3,3 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ) e  $v$  é a velocidade em  $\text{V s}^{-1}$ . Como a relação linear  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  possui uma inclinação de  $1,54 \times 10^{-4} \text{ A/V s}^{-1}$  para o pico  $P_2$  e  $7,47 \times 10^{-5} \text{ A/V s}^{-1}$  para o pico  $P_3$ , logo os valores do coeficiente difusional para os picos  $P_2$  e  $P_3$  do metomil em solução tampão BR pH = 2,0 foram estimados em  $D_{\text{metomil}} = 5,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $D_{\text{metomil}} = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , concordantes com valores típicos de coeficientes difusionais ( $1-1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) para pequenas moléculas em água<sup>3</sup>.

#### 4.1.4. Voltametria de onda quadrada

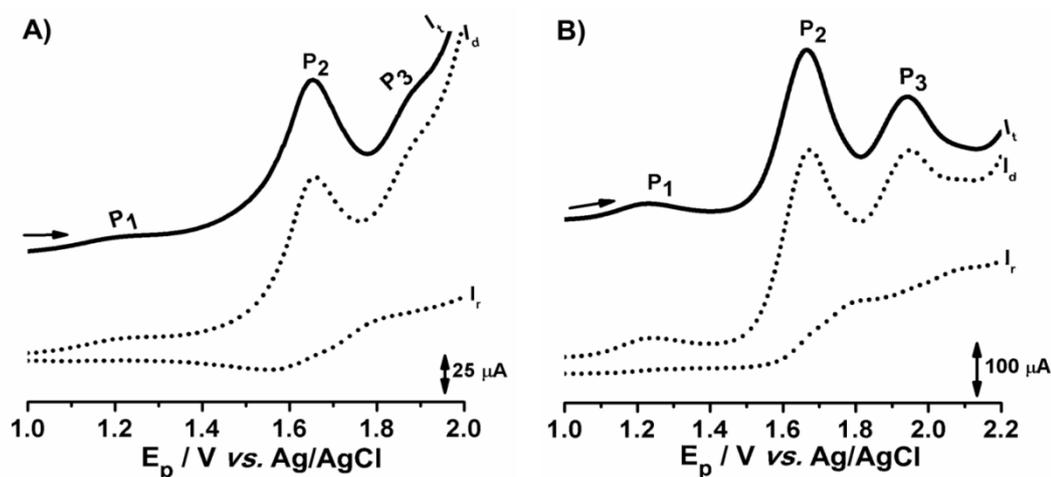
Assim como a VC, a grande vantagem da técnica de VOQ é a possibilidade de determinar se a reação de transferência de elétrons é reversível ou irreversível. Os picos correspondentes à oxidação e redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo podem ser obtidos na mesma medida, uma vez que a amostragem de corrente dá-se durante a aplicação do pulso direto e reverso (OLIVEIRA *et al.*, 2007). A fim de esclarecer a reversibilidade dos processos redox do metomil, concomitantemente com experimentos de VC (Figura 12) e VPD (discutido a seguir, seção 4.1.5), voltamogramas de onda quadrada foram registrados para dois valores de concentração ( $1,3$  e  $9,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) de metomil em diferentes eletrólitos ( $2,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ ), mostrando características semelhantes no eletrodo de DDB. Os resultados obtidos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão BR (pH 2,0) foram escolhidos para serem apresentados, Figura 14.

Para os níveis de concentração de metomil estudados, observa-se que não há simetria entre as correntes diretas e reversas geradas para os processos de oxidação  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ . Assim, a separação das correntes de pico mostra que a corrente resultante advém da contribuição da corrente direta, sugerindo a irreversibilidade dos processos, portanto, corroborando os estudos de VC.

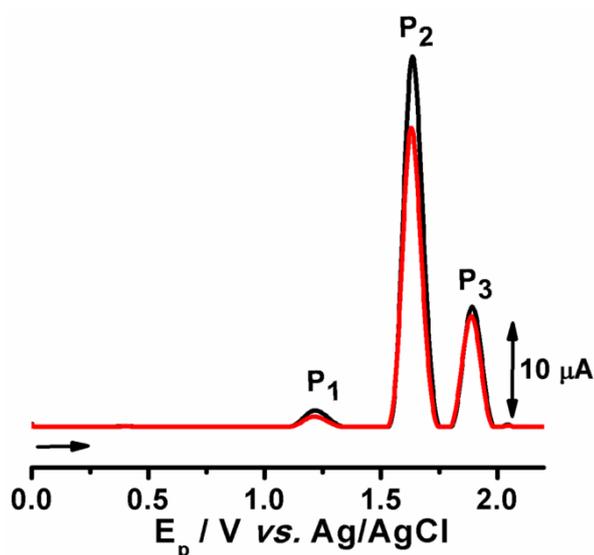
Varreduras sucessivas foram realizadas visando observar a ocorrência de produtos de oxidação e/ou possíveis efeitos de adsorção para uma solução  $2,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0), Figura 15. Embora nenhum produto de oxidação tenha sido observado, o decréscimo da corrente com as varreduras pode estar associado a efeitos adsorptivos (tal como em VC). Contudo, uma agitação da solução entre as medidas, por 5 s,

<sup>3</sup> Disponível em: <http://www.life.illinois.edu/crofts/bioph354/diffusion.html>.

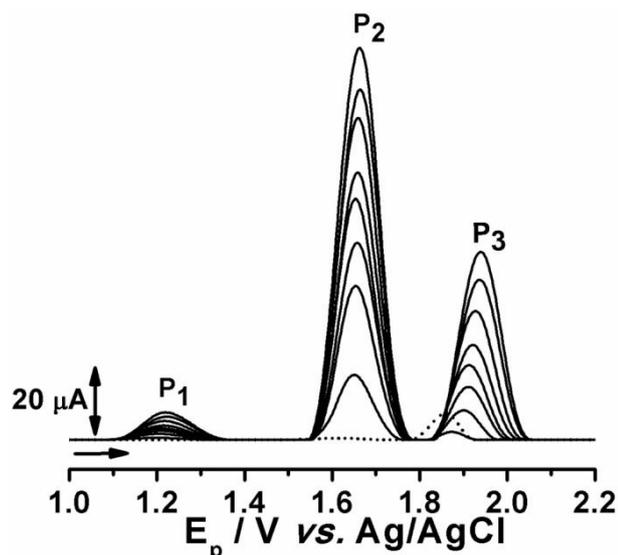
mostrou-se ser uma alternativa viável à regeneração da superfície do eletrodo, possibilitando a medida dos três processos para uma faixa de concentração de  $1,3 - 9,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil, **Figura 16**.



**Figura 14** – Voltamogramas de onda quadrada de soluções de metomil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0). A)  $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e B)  $9,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Correntes total –  $I_t$ , direta –  $I_d$  e reversa –  $I_r$ .



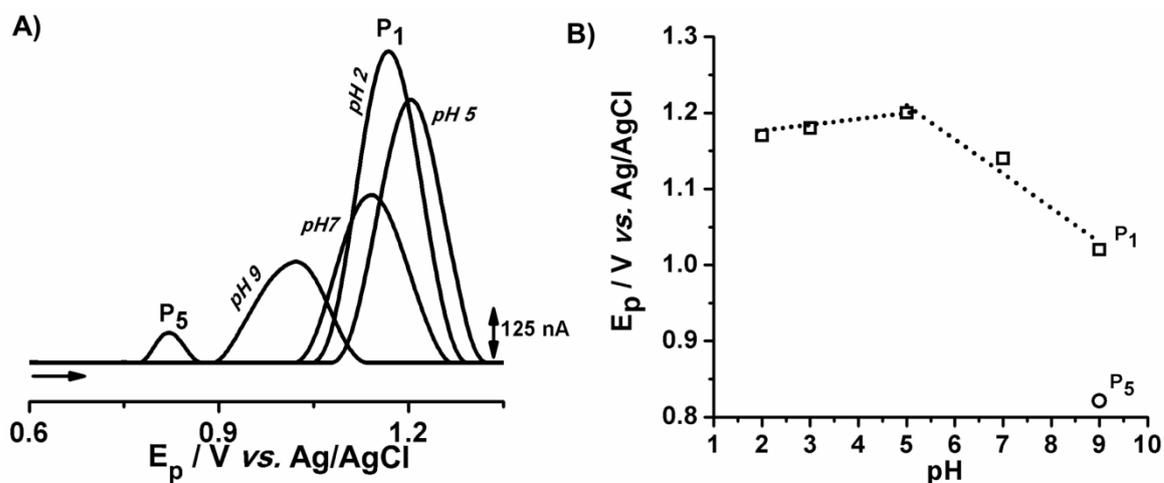
**Figura 15** – Voltamogramas de onda quadrada da (—) 1ª e (---) 2ª varredura, obtidos em  $2,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 2,0).



**Figura 16** – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para medidas simultânea de metomil em uma faixa de concentração de  $1,3$  a  $9,4 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  em tampão BR  $0,1$  mol L $^{-1}$  (pH = 2,0).

#### 4.1.5. Voltametria de pulso diferencial

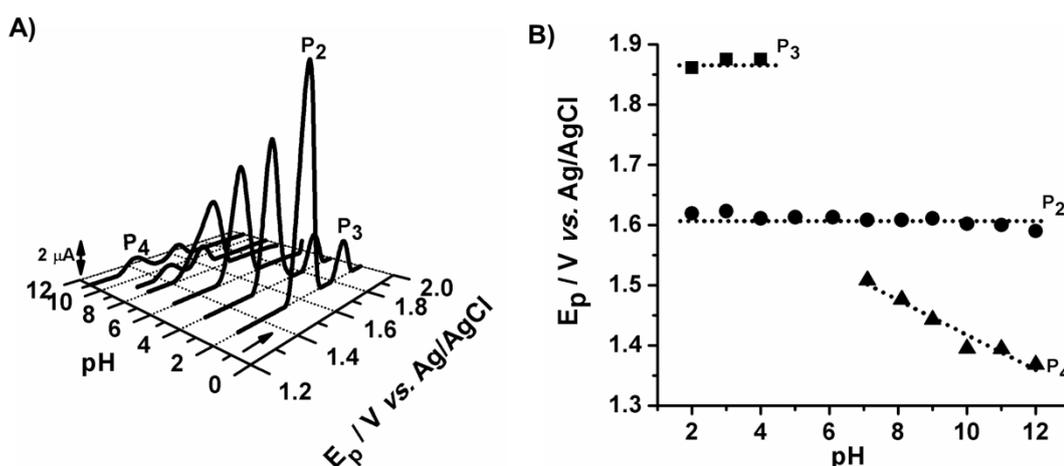
Três processos de oxidação do metomil em eletrodo de DDB foram relatados como P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub> através dos estudos de VOQ, sendo o processo P<sub>1</sub> detectado em função do aumento da concentração de metomil (**Figura 14**). Voltamogramas de pulso diferencial correspondentes à primeira varredura de potencial foram registrados para soluções de metomil  $2,3 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$ , para estudo do pico P<sub>1</sub> (**Figura 17A**) e  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  para estudo dos picos P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub> (**Figura 18A**), ambas concentrações foram estudadas em uma ampla faixa de pH (2,0 a 12,0) de solução tampão BR  $0,1$  mol L $^{-1}$ .



**Figura 17** – A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $2,3 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de metomil em diferentes eletrólitos em função do pH. B) Relação do E<sub>p</sub> com o pH: (□) P<sub>1</sub> e (○) P<sub>5</sub>.

Considerando a solução  $2,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil, dois processos de oxidação (P<sub>1</sub> e P<sub>5</sub>) foram registrados em uma janela de potencial de +0,6 a +1,35 V vs Ag/AgCl, com P<sub>1</sub> para valores de  $2,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$  e P<sub>5</sub> ( $E_{p5} \approx +0,8$  V) apenas em pH 9,0 (**Figura 17B**). Para valores de  $2,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$  o potencial de pico P<sub>1</sub> praticamente independe do pH, sendo encontrada uma inclinação de 10 mV/pH, sugerindo que o mecanismo de reação envolve apenas a transferência de elétrons. Experimentalmente, um valor de 110 mV foi obtido para a largura do pico a meia altura ( $W_{1/2}$ ), sugerindo que o processo de oxidação irreversível envolve a transferência de apenas 1 elétron, estando em concordância com o previsto teoricamente pela relação  $90/n$ , ou seja, 90 e 45 mV para reações eletroquímicas governadas pela transferência de 1 e 2 elétrons, respectivamente (BRETT e BRETT, 1996).

Para valores de  $5,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$  o potencial de pico P<sub>1</sub> exibe uma dependência linear (inclinação de -50 mV/pH) com a concentração hidrogeniônica do meio e desloca-se para valores mais negativos com o aumento do pH. (NI, WANG e KOKOT, 2001). Luz *et al.* (2004) justifica a investigação, considerando que em água, a transferência de prótons a partir de ou para uma molécula orgânica é geralmente considerada rápido. Assim, uma inclinação de -50 mV/pH para a relação  $E_{p1}$  vs pH foi obtida, indicando um mecanismo de reação monoeletrônica/monoprotônica (59,2 mV/pH a 25 °C). O  $W_{1/2}$  foi obtido na ordem de 115 mV revelando que o mecanismo de reação envolve 1 próton e 1 elétron (BRETT e BRETT, 1996). Em pH 9,0 foi registrado a ocorrência do pico P<sub>5</sub> com  $W_{1/2}$  de 50 mV, indicando um mecanismo de oxidação com envolvimento de 2 elétrons.



**Figura 18** – A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil em diferentes eletrólitos em função do pH. B) Relação do  $E_p$  com o pH: (●) P<sub>2</sub>, (■) P<sub>3</sub> e (▲) P<sub>4</sub>.

Considerando a solução  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil, três processos de oxidação (P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub>) foram registrados em uma janela de potencial de +1,2 a +2,0 V vs Ag/AgCl, com P<sub>2</sub> para valores de  $2,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ ; P<sub>3</sub> para  $2,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$  e P<sub>4</sub> para  $7,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ , este aparecendo sobreposto ao pico P<sub>2</sub> em pH 8,0, apresentando valor de W<sub>1/2</sub> de 131 mV, **Figura 18A**. Para valores de  $2,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ , o potencial de pico P<sub>2</sub> independe do pH, indicando que o mecanismo da reação envolve apenas a transferência de elétrons, e que em qualquer meio o metomil sofre uma desprotonação química.

Considerando valores de  $2,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$ , comportamento semelhante foi observado para o processo P<sub>3</sub>. Assim, valores de W<sub>1/2</sub> correspondentes a 92 mV e 76 mV foram encontrados para os processos P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>, respectivamente, sugerindo que o mecanismo de reação de eletrodo envolve a transferência de 1 elétron para ambos os processos (BRETT e BRETT, 1996). Com efeito, o desaparecimento do pico P<sub>3</sub>, em valores de  $5,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ , condiciona-se a baixa sensibilidade do sensor para esse nível de concentração. Contudo para um aumento da concentração de metomil, o processo P<sub>3</sub> é, então, detectável sobre o eletrodo de DDB catodicamente polarizado.

O pico P<sub>4</sub> (E<sub>p4</sub> ≈ +1,5 V) ocorre na região de  $7,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$  e o potencial apresenta uma dependência linear com o pH, com deslocamento para valores mais negativos com o aumento do pH, **Figura 18B**. A inclinação resultante da relação linear entre E<sub>p4</sub> vs pH é de 29 mV/pH, sugerindo que o número de prótons corresponde à metade do número de elétrons transferidos neste processo (GARRIDO *et al.*, 2010). Assim, considerando um valor da W<sub>1/2</sub> = 91,5 mV a transferência eletrônica pode envolver a participação de 1 elétron e aproximadamente 1 próton (BRETT e BRETT, 1996).

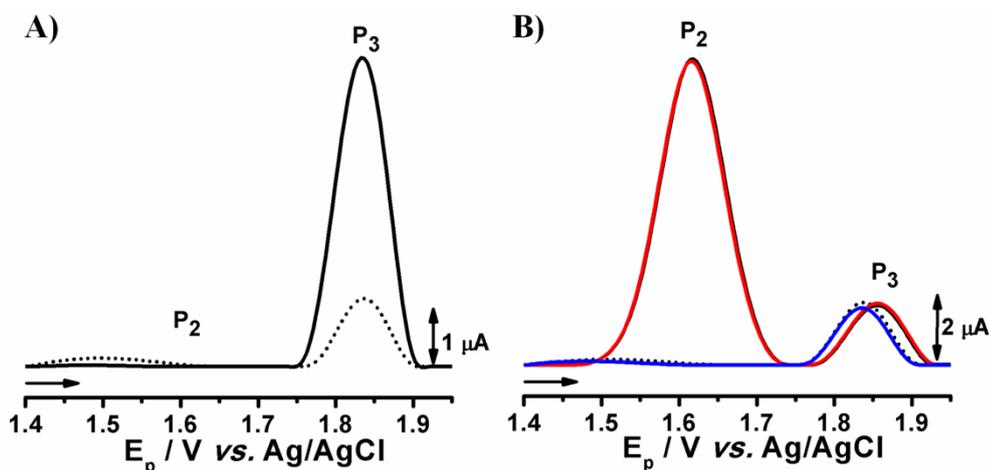
Assim como na VOQ (**Figura 15**), nenhum produto de oxidação eletroativo foi observado na segunda varredura de potencial, sugerindo que a oxidação de metomil não forma produtos eletroativos.

Analisando os voltamogramas de pulso diferencial apresentados nas **Figuras 17A e 18A**, foram observados correntes mais significativas para os picos P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub> empregando solução tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0) como eletrólito de suporte, sendo P<sub>2</sub> mais sensível, portanto determinante para fins analíticos, por estabelecer condição de compromisso entre a sensibilidade e a resposta analítica. Ressalve-se, que em pH 2,0 voltamogramas de onda quadrada, quando comparados aos de pulso diferencial, fornecem maior corrente de fundo que as respostas voltamétricas em pH 3,0. Logo, uma metodologia voltamétrica com onda

quadrada poderá ser desenvolvida considerando uma solução tampão BR (pH 3,0) como eletrólito de suporte.

Considerando a sensibilidade dos processos P<sub>2</sub> e P<sub>3</sub>, dois testes, o da adsorção livre e o das varreduras sucessivas em solução tampão (seção 3.5), foram empregados a fim de investigar o fenômeno da adsorção, supostamente evidenciados pelos estudos de VC e VOQ. Ambos os testes foram realizados empregando uma solução  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil, solução tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0) e um eletrodo de DDB catodicamente polarizado.

O teste de adsorção livre, **Figura 19A**, foi realizado mantendo o eletrodo de DDB imerso na solução de metomil por 10 min, conduzindo-o posteriormente, após lavagem com água, à solução tampão BR para o registro do voltamograma, que revelou o aparecimento do pico P<sub>3</sub>, sugerindo que apenas esse processo exerce efeito adsorativo sobre DDB. Este resultado foi concordante com o teste de adsorção em solução tampão BR. Contudo, o efeito de adsorção foi minimizado empregando um tempo de 5 s para agitação da solução entre as três medições voltamétricas convencionais, **Figura 19B**. Após as medições, o DDB foi lavado com água e transferido para a solução tampão BR para o registro do voltamograma, sem evidência de adsorção de metomil. Tais resultados respaldam o baixo poder de adsorção conferido ao eletrodo de DDB para moléculas orgânicas. Assim, para os estudos posteriores adotou-se um tempo de agitação de 5 s, como possibilidade de remoção da fina camada de metomil e/ou dos seus produtos de oxidação não eletroativos adsorvidos na superfície do DDB entre as medidas sucessivas.



**Figura 19** – Voltamogramas de pulso diferencial correspondentes ao efeito de adsorção de uma solução  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil. A) Adsorção livre em (...) tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0) e (—) após 10 min de incubação na solução de metomil. B) Varreduras sucessivas em tampão: (...) BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0) e na presença de metomil, (—) 1<sup>a</sup> e (—) 3<sup>a</sup> varreduras; (—) 1<sup>a</sup> varredura após transferência do DDB a uma nova solução tampão.

## 4.2. Determinações analíticas de metomil

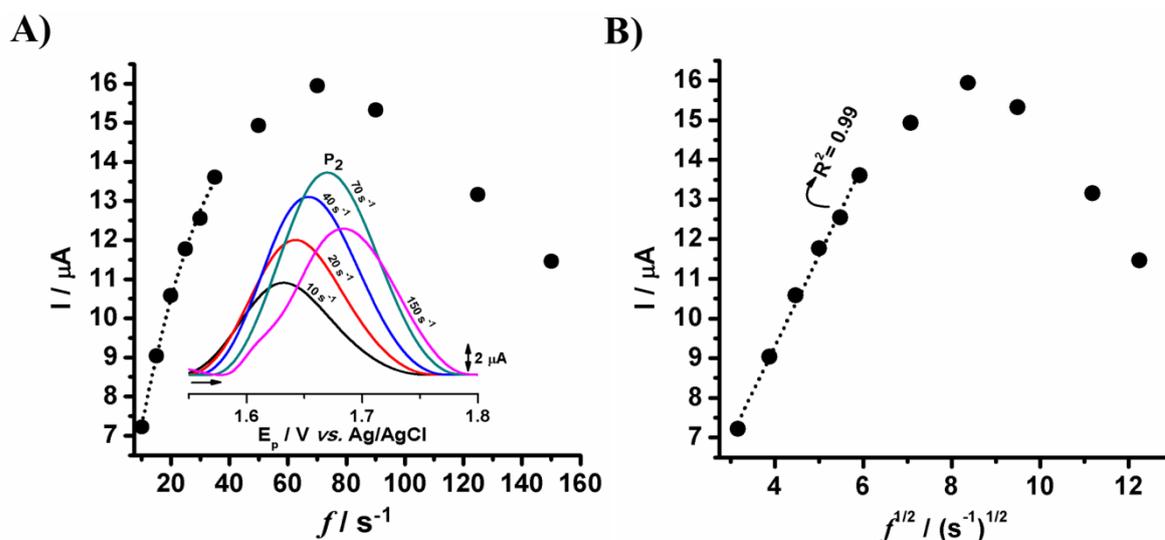
### 4.2.1. Voltametria de onda quadrada

#### 4.2.1.1. Estudo dos parâmetros voltamétricos

Geralmente, os parâmetros de varredura  $f$ ,  $\Delta E_s$  and  $\Delta E_p$  influenciam fortemente a o posição do potencial de pico, a intensidade da corrente de pico e a seletividade ( $W_{1/2}$ ) da VOQ, determinando, assim, a sensibilidade da técnica. A fim de determinar a influência dos parâmetros sobre a resposta eletroquímica do metomil para o potencial e a corrente de pico (processo  $P_2$ ), estudos univariados foram realizados nas condições iniciais dos experimentos (seção 3.6), considerando uma solução  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil em tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0) sobre um eletrodo de DDB catodicamente polarizado.

Assim como a velocidade de varredura está para VC, a frequência de aplicação de potencial está para a VOQ, pois determina a intensidade dos sinais para a maioria dos processos e, conseqüentemente, a sensibilidade do método (BARD e FAULKNER, 2001; BRETT e BRETT, 1996). Além disso, é um parâmetro importante para a investigação do comportamento redox de espécies eletroativas (SOUZA e MACHADO, 2003).

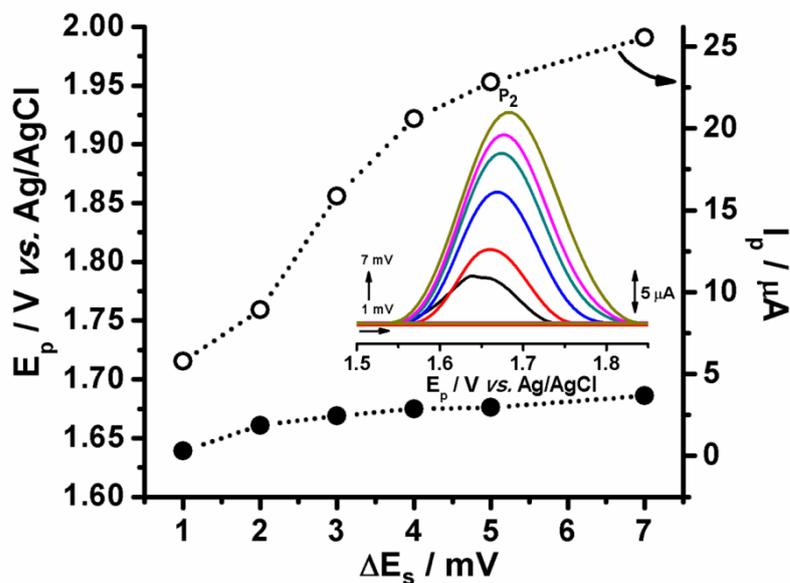
A inserção na **Figura 20A** mostra os voltamogramas de onda quadrada para o metomil em função da variação da frequência no intervalo de 10 a 150 s<sup>-1</sup>, sendo 35 s<sup>-1</sup>, a frequência escolhida por apresentar uma boa resposta analítica conferindo sensibilidade à medida. Observa-se que com o aumento da frequência, ocorre aumento da intensidade de corrente de pico até 70 s<sup>-1</sup> e também ocorre o deslocamento dos potenciais de meia onda (ou potenciais de pico) para regiões mais positivas. A corrente de pico para o processo  $P_2$  mostra uma dependência linear com a raiz quadrada da frequência até 35 s<sup>-1</sup> (**Figura 20B**), sugerindo que o controle da reação de transferência de massa é governado predominantemente por difusão (SOUZA e MACHADO, 2003). Esse comportamento pode ser confirmado pela relação não linear observada entre  $I_p$  vs  $f$  (**Figura 20A**) para mesma faixa de frequência. Tal resultado está em concordância com o obtido por VC (4.1.3). Para valores de  $70 \text{ s}^{-1} < f \leq 150 \text{ s}^{-1}$ , percebe-se a deformação do perfil voltamétrico (picos mais largos) em conjunto com a diminuição da corrente de pico, possivelmente devido à difusão lenta de metomil do meio reacional para a superfície do eletrodo de DDB ou vice-versa.



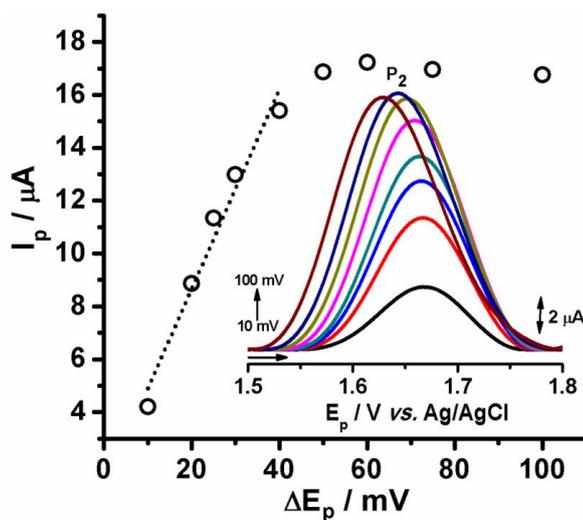
**Figura 20** – Influência da frequência sobre a segunda etapa de oxidação do metomid. (A) Relação da  $I_{p2}$  vs  $f$  e inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em  $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomid em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0); (B) Relação  $I_{p2}$  vs  $f^{1/2}$ .

A velocidade de varredura na VOQ é o produto entre a frequência de aplicação do pulso e o incremento de potencial (BARD e FAULKNER, 2001), que assim como a frequência, influencia também na sensibilidade do método. O incremento de varredura foi investigado numa faixa de 1,0 a 7,0 mV, **Figura 21**. Observa-se que, com o aumento do incremento de varredura, o potencial permaneceu praticamente constante e a intensidade da corrente de pico aumentou. Contudo, para valores de incrementos maiores que 4 mV ocorre alargamento dos picos. Assim, o incremento de 4 mV foi escolhido por estabelecer compromisso entre sensibilidade e resposta analítica.

A influência da amplitude do pulso de potencial sobre a intensidade da corrente de pico foi também estudada, considerando valores de amplitude de 10 até 100 mV, **Figura 22**. Sua variação influencia diretamente na seletividade do pico, que tende a ficar mais largo para altos valores de amplitude (ZOSKY, 2006). A inserção na **Figura 22** apresenta os voltamogramas de onda quadrada resultantes da variação de amplitude dos pulsos de potencial para o metomid. Tal variação provocou um aumento na intensidade das correntes de pico e um deslocamento dos potenciais para valores mais negativos. Os resultados demonstram que para valores de amplitude menores do que 50 mV, a corrente de pico aumenta linearmente, seguindo a relação linear  $I_{p2} (\text{A}) = 1,13 \times 10^{-6} + 3,77 \times 10^{-7} \Delta E_p (\text{mV})$ . Amplitudes maiores parecem não atuar de modo significativo na sensibilidade para fins analíticos, tendo em vista possível saturação da superfície do eletrodo. Em função disto, optou-se por trabalhar com uma amplitude de 40 mV.



**Figura 21** – Influência do incremento sobre a segunda etapa de oxidação do metomidil sobre o (●)  $E_p$  e a (○)  $I_p$ . Inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em  $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomidil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0).



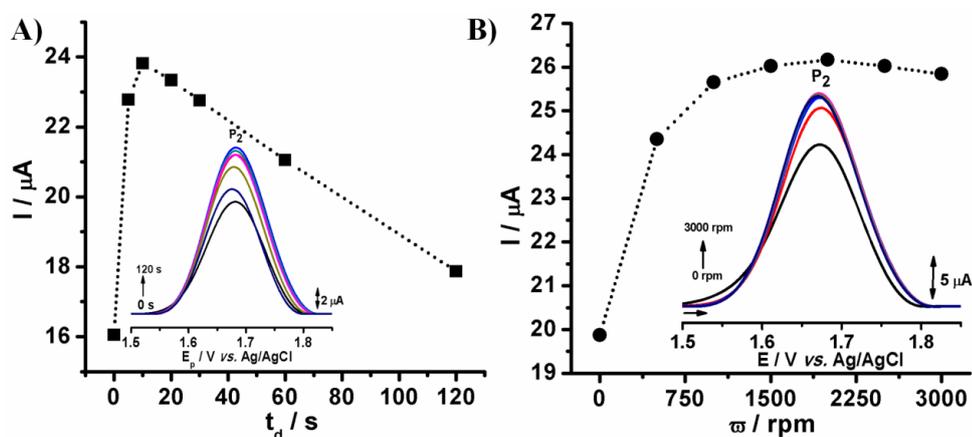
**Figura 22** – Influência da amplitude sobre a segunda etapa de oxidação do metomidil. Inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em  $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomidil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0).

As condições que apresentaram melhor perfil voltamétrico para análise de uma solução de metomidil por VOQ foram uma  $f$  de  $35 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s$  de  $4 \text{ mV}$  e  $\Delta E_p$  de  $40 \text{ mV}$ , por representar uma boa condição de compromisso entre sensibilidade e seletividade.

## 4.2.1.2. Estudo de pré-concentração

Em geral, a detecção eletroquímica de pesticidas é acompanhada por forte adsorção do pesticida ou seus produtos de oxidação sobre a superfície do eletrodo e conseqüentemente a diminuição do sinal analítico (EL BAKOURI, *et al.*, 2005). Por outro lado, esse efeito pode favorecer estudos de pré-concentração, que aumentam significativamente a sensibilidade do método. Assim, otimizados os parâmetros da VOQ, foi realizado um estudo da pré-concentração por adsorção, em circuito aberto, para avaliar a influencia do tempo de deposição (ou de acumulação) ( $t_d$ ) e da velocidade de agitação da solução ( $\omega$ ) frente à resposta voltamétrica do metomil, **Figura 23**.

O estudo do  $t_d$ , **Figura 23A**, revela que a corrente de pico alcança um valor máximo para 10 s de acumulação e há um decaimento da resolução do pico com o aumento do tempo de deposição, indicando a saturação dos sítios ativos da superfície do eletrodo. Além disso, para este tempo de acumulação o ganho de corrente foi pequeno quando comparado à varredura de potencial sem pré-concentração ( $t_d = 0$  s). Contudo, o uso deste tempo contribuiu para o aumento da sensibilidade e também para a renovação da camada difusional de metomil entre as medições, o que corrobora os estudos de adsorção apresentados na seção 4.1.5.



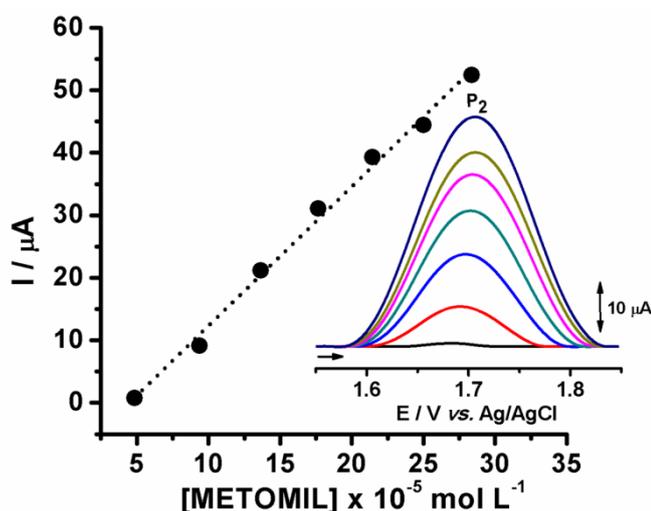
**Figura 23** – Influência da pré-concentração, em circuito aberto, de metomil. A) Relação entre  $I_p$  vs  $t_d$ . Inserção de voltamogramas de onda quadrada obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de metomil em tampão BR 0,1 mol L $^{-1}$  (pH 3,0). B) Relação entre  $I_p$  vs  $\omega$ . Inserção de voltamogramas de onda obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de metomil em tampão BR 0,1 mol L $^{-1}$  (pH 3,0).

Foram testados seis valores para velocidade de agitação, **Figura 23B**, obtendo-se praticamente os mesmos valores para o potencial de oxidação do metomil e um máximo de corrente de pico para 1.500 rpm, portanto esta foi escolhida para as etapas subsequentes deste trabalho, uma vez que agitações acima desta rotação promove a saturação dos sítios ativos da superfície do eletrodo.

## 4.2.1.3. Curva analítica VOQ

Na **Figura 24** encontram-se os voltamogramas de onda quadrada da curva analítica para uma solução de metomil com os parâmetros experimentais escolhidos. Um potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) em torno de +1,7 V foi identificado e uma boa relação linear entre corrente de pico e concentração foi observada para a faixa de concentração de  $6,6 \times 10^{-5}$  a  $4,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para o pico P<sub>2</sub>. A equação da reta construída a partir da curva analítica obedece a **Equação 7**, com  $R^2 = 0,9949$  para  $N = 6$ .

$$I_{p2}/\mu A = -9,23 \times 10^{-5} (\pm 1,79 \times 10^{-6}) + 0,22 (\pm 6,91 \times 10^{-3}) [\text{metomil}]/\text{mol L}^{-1} \quad (7)$$



**Figura 24** – Curva analítica e inserção de voltamogramas de onda quadrada para adições crescentes de uma solução  $1,0 \times 10^{-2}$  de metomil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 3,0).

## 4.2.1.4. Variáveis de desempenho analítico

As variáveis de desempenho analítico fornecem as ferramentas necessárias para validação da metodologia analítica proposta. O sistema estudado foi avaliado em termos da sensibilidade (LD e LQ), precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e exatidão (ensaios de recuperação).

O LD e o LQ foram calculados através das **Equações 1 e 2** (seção 3.9), onde foram registrados 10 brancos a fim de estimar o desvio-padrão da média aritmética ( $S_b = 1,4 \mu A$ ), os quais são de extrema importância para avaliar a resposta da metodologia. Sendo assim, valores de  $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $3,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $10,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) de metomil

foram obtidos para o LD e LQ da metodologia por VOQ, respectivamente. O LQ se encontra abaixo do primeiro ponto determinado na curva analítica.

A precisão da metodologia proposta foi avaliada em termos de repetibilidade e reprodutibilidade, conforme a **Equação 3** (seção 3.9). Um desvio padrão relativo de 2,5 % (10 medidas sucessivas) e 3,4 % (5 medidas realizadas em dias, eletrodos e soluções diferentes) para uma solução  $2,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil, demonstrando a repetibilidade e reprodutibilidade da metodologia, considerando que o eletrodo de DDB não foi polarizado entre as medidas. Esses valores estão também em concordância com os valores estabelecidos pelo manual da *International Association of Official Analytical Chemists* (AOAC-I), que sugere valores aceitáveis de 6% e 11% para repetibilidade e reprodutibilidade, respectivamente, considerando ausência de estudos entre laboratórios e com uma concentração do analito de 10 ppm (AOAC-I, 2012).

A exatidão da metodologia foi avaliada por meio do teste de recuperação em uma amostra comercial (Lannate<sup>®</sup> – 215 g L<sup>-1</sup> de metomil), diluída a uma solução  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em água deionizada. O eletrodo de DDB respondeu eficientemente para adições de metomil ( $8,2 - 24,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), empregando o método de adição de padrão. Recuperação de 77% foi verificada para o primeiro nível de concentração. De acordo com AOAC-I, uma recuperação aceitável é uma função tanto da concentração quanto da finalidade da análise. Limites de recuperação de 80-115% são esperados para a concentração de analito de 10 ppm ( $6,2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) (AOAC-I, 2012). Assim, o método proposto não permitiu valores de recuperação aceitáveis para a concentração de metomil estudado conforme a AOAC-I.

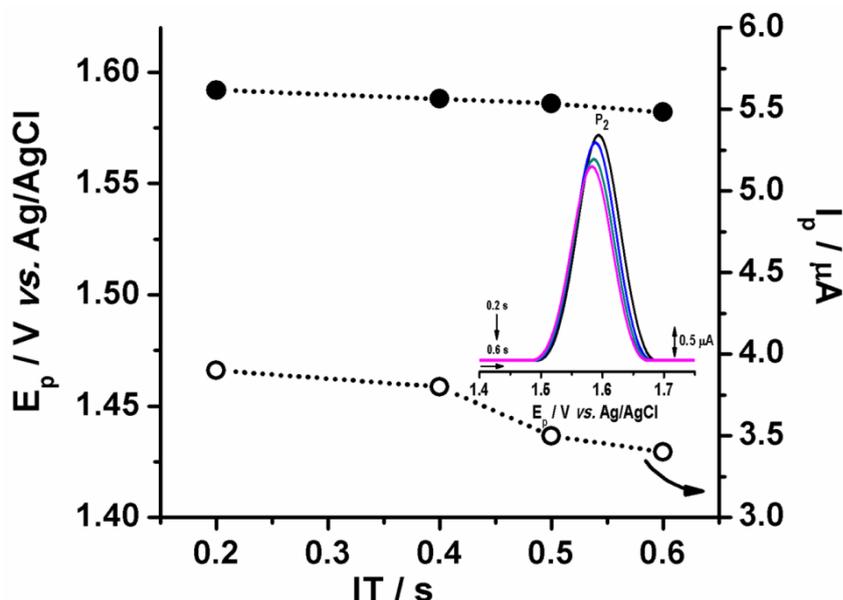
### 4.2.2. Voltametria de pulso diferencial

#### 4.2.2.1. Estudo dos parâmetros voltamétricos

A fim de obter voltamogramas com uma boa relação entre resolução e sensibilidade para a determinação de uma solução de metomil  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em tampão BR (pH = 2,0), parâmetros da VPD, como tempo de modulação (TM), intervalo de tempo (IT), incremento de potencial e amplitude de pulso foram estudados de forma univariada, visando obter melhor resposta analítica em termos de corrente e potencial de pico.

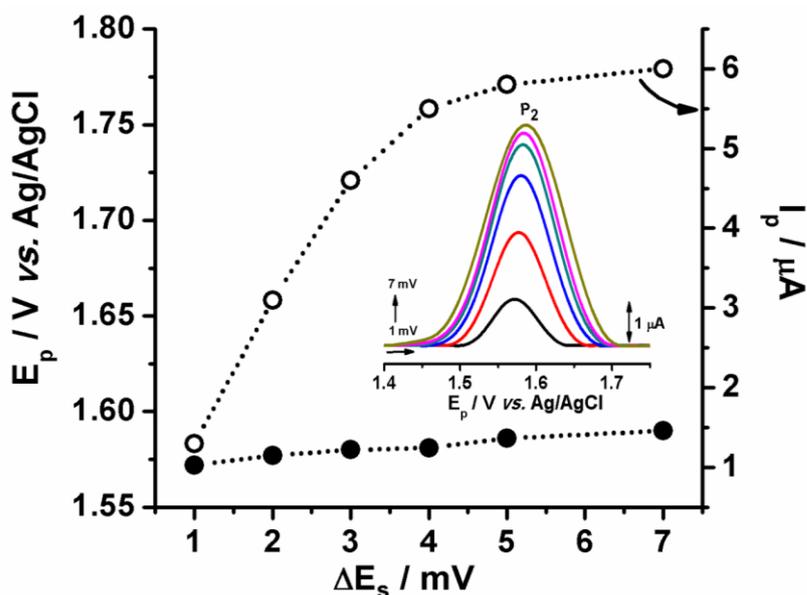
O TM foi fixado em 70 ms por apresentar uma boa resolução à largura de pico. O IT foi estudado na faixa de 0,2 a 0,6 s, **Figura 25**. Com o aumento do IT, observa-se que o potencial de pico se mantém praticamente constante e a intensidade da corrente de pico

decrece. Desse modo, o IT de 0,2 s foi escolhido, destacando a importância de uma varredura de potencial relativamente rápida.



**Figura 25** – Influência do intervalo de tempo sobre a segunda etapa de oxidação do metomid. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomid em tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0).

A velocidade de varredura na técnica VPD se dá através da relação entre o  $\Delta E_s$  e o IT. O  $\Delta E_s$  foi estudado na faixa de 1 a 7 mV, **Figura 26**.

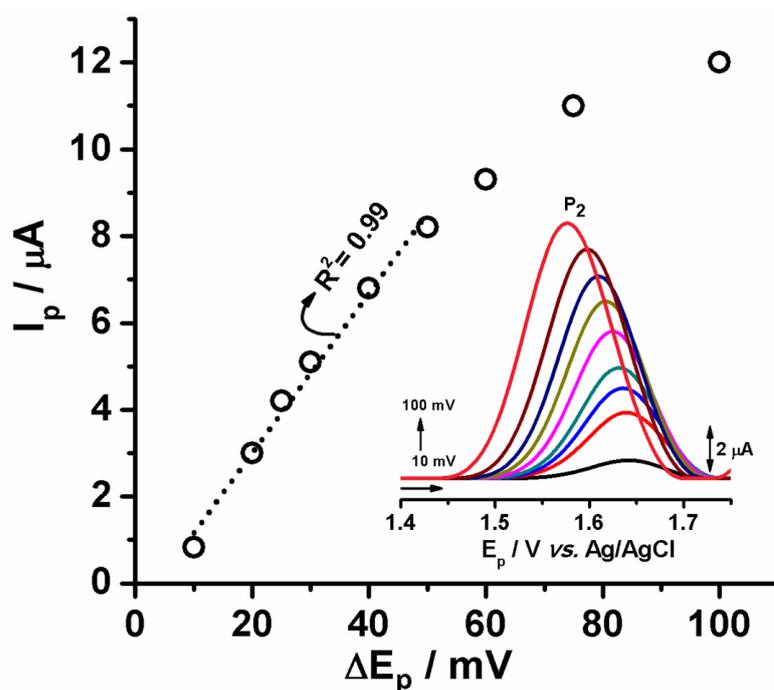


**Figura 26** – Influência do incremento de potencial sobre a segunda etapa de oxidação do metomid. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de metomid em tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0).

O potencial ficou praticamente constante com o aumento do incremento, semelhante ao IT. A intensidade da corrente de pico aumenta com o incremento, sendo que, perde a

linearidade para valores acima de 4 mV, além de apresentar um maior alargamento do pico, o qual implica na seletividade do método, fato comprovado pelo  $W_{1/2}$ . Com o intuito de obter o melhor perfil voltamétrico e a maior corrente de pico, foi realizado um teste estatístico para verificar a diferença entre os incrementos de 4 a 7 mV ao nível de 95% de confiança. Não havendo diferença estatística significativa entre os resultados, assim, um  $\Delta E_s$  de 4 mV foi escolhido para posteriores estudos, fornecendo uma velocidade efetiva de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

A influência da amplitude do pulso de potencial sobre a intensidade da corrente de pico foi também estudada, considerando valores de amplitude de 10 até 100 mV, **Figura 27**. A inserção na **Figura 27** apresenta os voltamogramas de pulso diferencial resultantes da variação de amplitude dos pulsos de potencial para o metomil. Tal variação provocou um deslocamento dos potenciais para valores mais negativos e um aumento na intensidade das correntes de pico, alcançando uma corrente de pico em torno de  $8 \mu\text{A}$  para 50 mV de amplitude de pulso, obedecendo uma dependência linear. Valores maiores de amplitude provocam um aumento na largura do pico e uma perda da linearidade.



**Figura 27** – Influência da amplitude sobre a segunda etapa de oxidação do metomil. Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil em tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0).

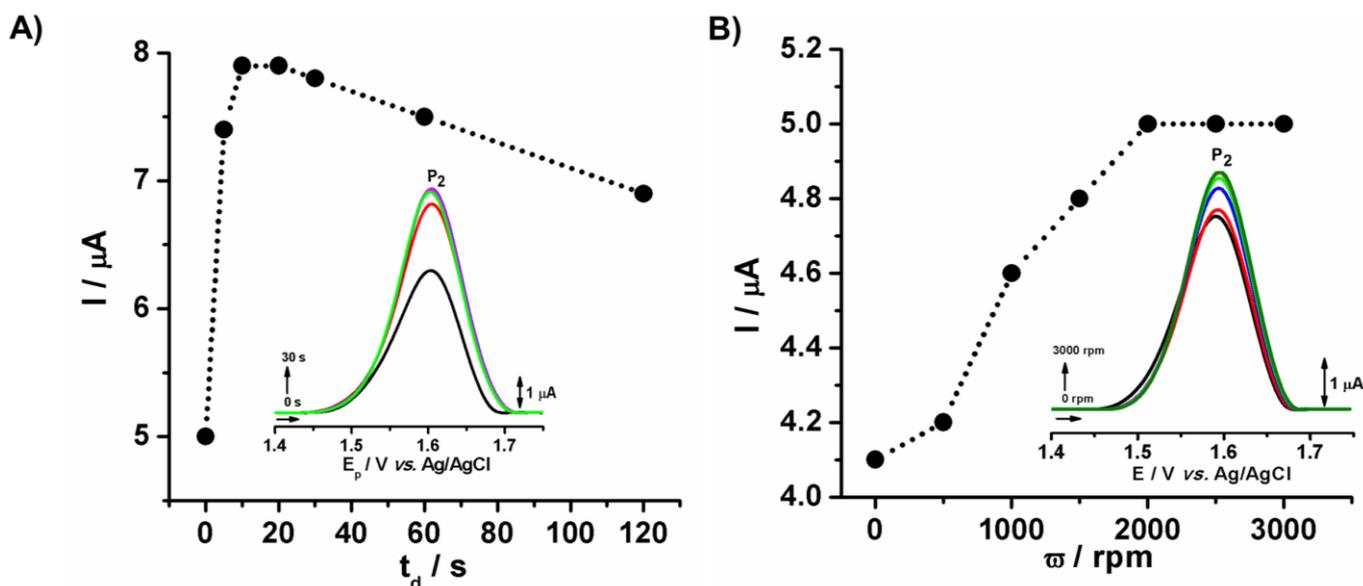
As condições que apresentaram melhor perfil voltamétrico para análise de uma solução de metomil por VPD foram um IT de 0,2 s,  $\Delta E_s$  de 4 mV e  $\Delta E_p$  de 50 mV, por representar uma boa condição de compromisso entre sensibilidade e seletividade.

## 4.2.2.2. Estudo de pré-concentração

Semelhante aos estudos por VOQ, pré-concentrações por adsorção em circuito aberto usando VPD foram realizadas para avaliar a influência do tempo de deposição (ou de acumulação) ( $t_d$ ) e da velocidade de agitação da solução ( $\omega$ ) frente à resposta voltamétrica do metomil, **Figura 28**.

O estudo do  $t_d$ , **Figura 28A**, revela que a corrente de pico alcança um valor máximo para 10 s de acumulação e há um decaimento da resolução do pico com o aumento do tempo de deposição, indicando a saturação dos sítios ativos da superfície do eletrodo. Além disso, para este tempo de acumulação a corrente de pico praticamente dobrou quando comparado à varredura de potencial sem pré-concentração ( $t_d = 0$  s). Contudo, o uso deste tempo contribuiu para o aumento da sensibilidade e também para a renovação da camada difusional de metomil entre as medições, o que corrobora os estudos de adsorção apresentados na seção 4.1.5.

Foram testados seis valores para velocidade de agitação, **Figura 28B**, obtendo-se praticamente os mesmos valores para o potencial de oxidação do metomil e um máximo de corrente de pico para 2.000 rpm, portanto esta foi escolhida para as etapas subsequentes deste trabalho, uma vez que agitações acima desta rotação promove a saturação dos sítios ativos da superfície do eletrodo.

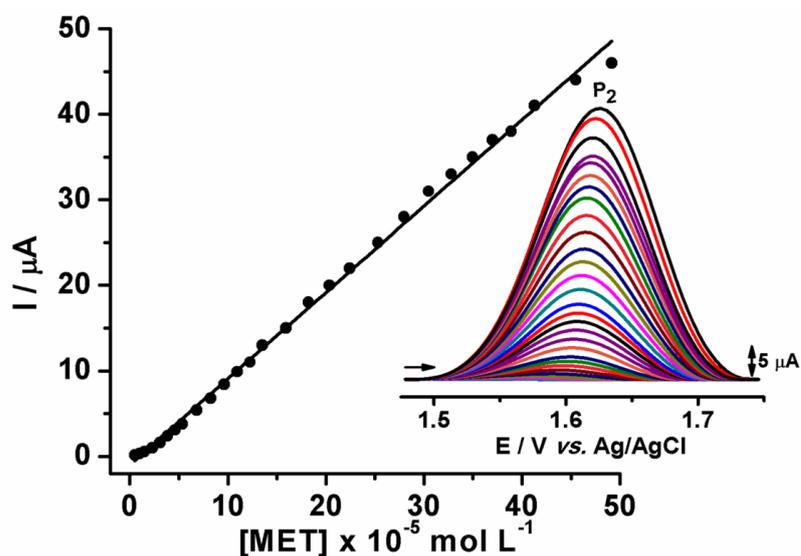


**Figura 28** – Influência da pré-concentração, em circuito aberto, de metomidate. A) Relação entre  $I_p$  vs  $t_d$ . Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de metomidate em tampão BR 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 2,0). B) Relação entre  $I_p$  vs  $\omega$ . Inserção de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em  $1,7 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de metomidate em tampão BR 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 2,0).

## 4.2.2.3. Curva analítica VPD

Na **Figura 29** encontram-se os voltamogramas de pulso diferencial com a curva analítica para uma solução de metomil com os parâmetros experimentais escolhidos. Uma boa relação linear entre corrente de pico e concentração foi observada para a faixa de concentração de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $4,1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para o pico P<sub>2</sub>. A equação da reta construída a partir da curva analítica obedece a **Equação 8**, com  $R^2 = 0,9975$  para  $N = 28$ .

$$I_{p2}/\mu A = -1,00 \times 10^{-6} (\pm 2,33 \times 10^{-7}) + 0,10 (\pm 9,77 \times 10^{-4}) [\text{metomil}]/\text{mol L}^{-1} \quad (8)$$



**Figura 29** – Curva analítica e inserção de voltamogramas de pulso diferencial para adições crescentes de uma solução  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de metomil em tampão BR  $0,1$  mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0).

## 4.2.2.4. Variáveis de desempenho analítico

O sistema estudado foi avaliado em termos da sensibilidade (LD e LQ), precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e ensaios de recuperação.

O LD e o LQ foram calculados através das Equações 1 e 2 (apresentada na seção 3.9), onde foram registrados 10 brancos a fim de estimar o desvio-padrão da média aritmética ( $S_b = 0,04 \mu A$ ), os quais são de extrema importância para avaliar a resposta da metodologia. Sendo assim, valores de  $1,2 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> ( $0,2$  mg L<sup>-1</sup>) e  $4,1 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> ( $0,8$  mg L<sup>-1</sup>) de metomil foram obtidos para o LD e o LQ da metodologia por VPD, respectivamente. O LQ se encontra abaixo do primeiro ponto determinado na curva analítica.

Um desvio padrão relativo de 1,1% (10 medidas sucessivas) e 1,7% (5 medidas realizadas em dias, eletrodos e soluções diferentes) para uma solução  $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil foram obtidos, demonstrando a boa repetibilidade e reprodutibilidade da metodologia, considerando que o eletrodo de DDB não foi polarizado entre as medidas. Esses valores estão também em concordância com os valores estabelecidos pelo manual da *International Association of Official Analytical Chemists* (AOAC-I), que sugere valores aceitáveis de 8% e 16% para repetibilidade e reprodutibilidade, respectivamente, considerando ausência de estudos entre laboratórios e com uma concentração do analito de 1 ppm (AOAC-I, 2012).

A exatidão da metodologia foi avaliada por meio do teste de recuperação em uma amostra comercial (Lannate<sup>®</sup> – 215 g L<sup>-1</sup> de metomil), diluída a uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em água deionizada. O eletrodo de DDB respondeu eficientemente para adições de metomil ( $8,2 - 24,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), empregando o método de adição de padrão. Recuperação de 88% foi verificada para o primeiro nível de concentração. De acordo com AOAC-I, uma recuperação aceitável é uma função tanto da concentração quanto da finalidade da análise. Limites de recuperação de 75-120% são esperados para a concentração de analito de 1 ppm ( $6,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) (AOAC-I, 2012). Assim, o método permitiu a obtenção de valores de recuperação aceitáveis para metomil na faixa de concentração estudada, conforme AOAC-I.

## **Capítulo 5:** **CONCLUSÃO**

---

## 5. CONCLUSÕES

O metomil sofre 5 processos de oxidação eletroquímica ( $E_{P1} \approx 1,2$ ,  $E_{P2} \approx 1,6$ ,  $E_{P3} \approx 1,8$ ,  $E_{P4} \approx 1,5$  e  $E_{P5} \approx 0,8$  V) em DDB. Os processos  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  correspondem a sistemas irreversíveis, comprovados tanto por VC e VOQ, sendo  $P_2$  e  $P_3$  controlados por difusão e independentes do processo  $P_1$ .

Um mecanismo irreversível foi observado com transferência de 1 elétron, para os processos  $P_1$  ( $2,0 \leq \text{pH} \leq 5,0$ ),  $P_2$  ( $2,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ ) e  $P_3$  ( $2,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$ ) e 1 elétron e 1 próton, para os picos  $P_1$  ( $5,0 \leq \text{pH} \leq 9,0$ ) e  $P_4$  ( $7,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$ ), sem evidências de produtos de oxidação. O processo  $P_5$  foi observado apenas em pH 9,0 e um máximo de corrente foi observado em pH 2,0 para os processos  $P_2$  e  $P_3$ , com  $P_2$  mais sensível.

Metodologias usando VOQ e outra por VPD foram desenvolvidas para determinação de metomil. Empregando a técnica VOQ, as melhores condições experimentais testadas foram: pH 3,0 (tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_p = 40 \text{ mV}$ ,  $t_d = 10 \text{ s}$  e  $\omega = 1.500 \text{ rpm}$ , obtendo uma faixa linear de  $6,6 \times 10^{-5}$  a  $4,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , com LD ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e LQ ( $6,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ); repetibilidade (DPR = 2,5%) e reprodutibilidade (DPR = 3,4%), para  $2,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de metomil e uma recuperação de 77% para uma concentração de metomil de  $8,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em formulação comercial.

Por VPD, as melhores condições experimentais obtidas foram: pH 2,0 (tampão BR  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), IT = 0,2 s,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$ ,  $t_d = 10 \text{ s}$  e  $\omega = 2.000 \text{ rpm}$ . A excelente resposta do material pré-concentrado permitiu o desenvolvimento de uma metodologia analítica com uma faixa de linearidade de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $4,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  obtendo um LD e LQ de  $1,2 \times 10^{-6}$  e  $4,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. O sensor apresentou repetibilidade (DPR = 1,1%) e reprodutibilidade (DPR = 1,7%) aceitáveis, mostrando-se viável com percentuais de recuperação em torno de 87% para formulações comerciais.

### 5.1 Propostas Futuras

-  Determinar o coeficiente difusional real do metomil;
-  Propor um mecanismo para a oxidação do metomil.

## REFERÊNCIAS

- AKTAR, MD. W.; ALAM, S.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Degradation dynamics of the oxime carbamate insecticide (methomyl) in aqueous medium of varying pH under laboratory simulated condition. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, **2 (3): 225, 2010**.
- ANDRADE, L. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA-FILHO, R. C. **Cathodic Pretreatment of Boron-Doped Diamond Electrodes and Their Use in Electroanalysis**, In: Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications. 1ª ed. v. 8. San Francisco: John Wiley & Sons, Inc, 2011, 181p.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Metomil, 2009. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8edbab00474596939e7fde3fbc4c6735/m17.pdf?MOD=AJPERES>> Acessado em: 15/04/2013.
- AOAC-I. International guidelines for dietary supplements and botanicals. 2012. Disponível em: <[http://www.eoma.aoac.org/app\\_k.pdf](http://www.eoma.aoac.org/app_k.pdf)> Acessado em: 20/05/2013.
- BAPTISTA, G. C.; BAHIA-FILHO, O.; TREVIZAN, L.R.P. **Análise de resíduos de defensivos agrícolas em matrizes agronômicas por métodos cromatográficos**. Curso de Extensão Universitária, FEALQ, Piracicaba, 2001. 44p.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.
- BARON, R. L. Carbamate Insecticides. In: HAYES, W.R.; LAWS, E.R. **Handbook of Pesticide Toxicology**. San Diego, California, USA. Academic Press, 1991. 1125 p.
- BARROS, R. de C. M. de; RIBEIRO, M. C.; NA-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. da S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. *Química Nova*, **28 (2): 317, 2005**.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., **Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações**. New York: Oxford University Press Inc., 1996, 471p.
- BRITO, N. M.; AMARANTE JR. O. P. de; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão, *Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente*, **13: 129, 2003**.
- BURNS, D. T.; DANZER, K.; TOWNSHED, A. **Recommendations for the use of the term “recovery” in analytical procedures**. IUPAC, 2001.
- CARNEIRO, F F; PIGNATI, W; RIGOTTO, R M; AUGUSTO, L G S. RIZOLLO, A; MULLER, N M; ALEXANDRE, V P. FRIEDRICH, K; MELLO, M S C. **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012, 98p.

CHAPMAN, R. A.; HARRIS, C. R. Determination of residues of methomyl and oxamyl and their oximes in crops by gas-liquid chromatography of oxime trimethylsilyl ethers. *Journal of Chromatography*, **171**: 249, 1979.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 20/1986, de 18 de junho de 1986.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005.

EL BAKOURI, H.; PALACIOS-SANTANDER, J. M.; CUBILLANA-AGUILERA, L.; OUASSINI, A.; NARANJO-RODRÍGUEZ, I.; CISNEROS, J. L. H. H. Electrochemical analysis of endosulfan using a C18-modified carbon-paste electrode. *Chemosphere*, **60**: 1565, 2005.

ELLENHORN, M. J. **Methomyl**, in: **Ellenhorn's Medical Toxicology**. Diagnosis and Treatment of Human Poisoning, 2nd ed., Williams & Wilkins, Baltimore, 1997, 1623p.

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

ERK, N. Differential pulse anodic voltammetric determination of pantoprazole in pharmaceutical dosage forms and human plasma using glassy carbon electrode. *Analytical Biochemistry*, **323**: 48, 2003.

ETO, M. **organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry**. Cleveland, Ohio: CRC, 1977, 387p.

FARRÉ, M.; FERNANDEZ, J.; PAEZ, M.; GRANADA, L.; BARBA, L.; GUTIERREZ, H. M.; PULGARIN, C.; BARCELÓ, D. Analysis and toxicity of methomyl and ametryn after biodegradation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **373**: 704, 2002.

FAN, J.; SHAO, X.; XU, H.; FENG, S. A novel inhibitory kinetic fluorimetric method for the determination of trace methomyl in environmental samples. *Luminescence*, **24**: 266, 2009.

FERNANDES, S. C.; VIEIRA, I. C.; BARBOSA, A. M. J.; FERREIRA, V. S. Methomyl detection by inhibition of laccase using a carbon ceramic biosensor. *Electroanalysis*, **23**: 1623, 2011.

FILHO, J. S.; AVELINO, A. M.; ALBUQUERQUE, I. M. A. N.; PINTO, V. P. T. intoxicação alimentar provocada por consumo de tapiocas contaminadas com carbamato em Sobral-CE. *SANARE*, **7** (1): 50, 2008.

FRANÇA, R. F.; OLIVEIRA, H. P. M.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural Waters using a diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, **27**: 54, 2012.

FUNDACENTRO. **Prevenção de acidentes no trabalho com agrotóxicos: segurança e saúde no trabalho**. São Paulo: Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho, Ministério do Trabalho, 1998.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, **29**: 105, 2006.

GARCIA, J. E. **Introducción a los plaguicidas**, 1ª ed. San José, C. R.: EUNED, 1997, 476p.

GARRIDO, E. M. P. J.; GARRIDO, J. M. P. J.; MILHAZES, N.; BORGES, F.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Electrochemical oxidation of amphetamine-like drugs and application to electroanalysis of ecstasy in human serum. *Bioelectrochemistry*, **79**: 77, 2010.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. **Comportamento ambiental de herbicidas**. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (ed.). Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Embrapa Uva e Vinho: Bento Gonçalves, 2004, 57p.

GOSSER Jr., D. K. **Cyclic Voltammetry: Simulations and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VHC, 1993.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry**. Southampton Electrochemistry Group. Chichester: Ellis Horwood, 1985.

HEGDE, R. N.; HOSAMANI, R. R.; NANDIBEWOOR, S. T. Voltammetric oxidation and determination of cinnarizine at glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **72**: 259, 2009.

HENAO, S.; COREY, G. **Plaguicidas Organofosforados y Carbamicos**. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud – Organización Panamericana de la Salud, São Paulo, 1986.

ITO, S.; KUDO, K.; IMAMURA, T.; SUZUKI, T.; IKEDA, N. Sensitive determination of methomyl in blood using gás chromatography-mass spectrometry as its oxime tert-butyltrimethylsilyl derivative. *Journal of Chromatography B*, **713**: 323, 1998.

KINOSHITA, H.; TANAKA, N.; JAMAL, M.; KUMIHASHI, M. OKUZONO, R.; TSUTSUI, K.; AMENO, K. Application of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDX) in a case methomyl ingestion. *Forensic Science Internation*, **227**: 103, 2013.

KRAFT, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. *International Journal of Electrochemical Science*, **2**: 355, 2007.

LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticidas. *Química Nova*, **15**: 161, 1992.

LIN, Z.; CHEN, G. Determination of carbamates in nature water based on the enhancement of electrochemiluminescent of Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> at the multi-wall carbon nanotube-modified electrode. *Talanta*, **70**: 111, 2006.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. 1ª ed., Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviço a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011, 190p.

LOPES, I. C. **Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto utilizando voltametria de onda quadrada**. 2006. 94f. Dissertação (mestrado em química analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2006.

LU, X.; HEE, S. S. Q. Permeation of methomyl in Lannate LTM through nitrile gloves. *Journal of Hazardous Materials*, **59: 279, 1998**.

LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S.; OLIVEIRA, A. B.; BECK, J.; KUBOTA, L. T. Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a lithium tetracyanoethylene (LiTCNE) modified glassy carbon electrode. *Talanta*, **64: 935, 2004**.

MACHEMER, L. H.; PICKEL, M. Carbamates insecticides. *Toxicology*, **91: 29, 1994**.

MANISANKAR, P.; SELVANATHAN, G.; VEDHI, C. Determination of pesticides using heteropolyacid montmorillonite clay-modified electrode with surfactant. *Talanta*, **68: 686, 2006**.

MARASCHIN, L. **Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do pantanal mato-grossense**. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente), Instituto de Saúde Coletiva da Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/teses/online/DST23.pdf>>. Acessado em: 06/05/2013.

MEDEIROS, R. A.; CARVALHO, A. E.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Voltammetric determination of sodium cyclamate in dietary products using a boron-doped diamond electrode. *Química Nova*, **31 (6): 1405, 2008**.

MEDEIROS, R. A.; LOURENCAO, B. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Talanta*, **97: 291, 2012**.

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

MORIYA, F.; HASHIMOTO, Y. A fatal poisoning caused by methomyl and nicotine. *Forensic. Sci. Int.*, **49:167, 2005**.

NI, Y.; WANG, L.; KOKOT S. Simultaneous determination of nitrobenzene and nitro-substituted phenols by differential pulse voltammetry and chemometrics. *Anal. Chim. Acta*, **431: 101, 2001**.

NUNES, G. S.; SKLÁDAL, P.; YAMANAKA, H.; BARCELÓ, D. Determination of carbamate residues in crop samples by cholinesterase-based biosensors and chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta*, **362**: 59, 1998.

NUNES, G. S.; BARCELÓ, D.; GRABARIC, B. S.; DÍAS-CRUZ, J. M.; RIBEIRO, M. L. Evaluation of a highly sensitive amperometric biosensor with low cholinesterase charge immobilized on a chemically modified carbon paste electrode for trace determination of carbamates in fruit, vegetable and water samples. *Analytica Chimica Acta*, **399**: 37, 1999.

NUNES, G. S.; JEANTRY, G.; MARTY, J. L. Enzyme immobilization procedures on screen-printed electrodes used for the detection of anticholinesterase pesticides comparative study. *Analytica Chimica Acta*, **523**: 107, 2004.

OLIVEIRA, S. C. B.; DICULESCU, V. C.; PALLESCHI, G.; COMPAGNONE, D.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Electrochemical oxidation of ochratoxin A at a glassy carbon electrode and in situ evaluation of the interaction with deoxyribonucleic acid using an electrochemical deoxyribonucleic acid-biosensor. *Analytica Chimica Acta*. **588**: 283, 2007.

OLIVEIRA, S. C. B.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, **55**: 4599, 2010.

PADILLA, S.; MARSHALL, R. S.; HUNTER, D. L.; LOWIT, A. Time course of cholinesterase inhibition in adult rats treated acutely with carbaryl, carbofuran, formetanate, methomyl, methiocarb, oxamyl or propoxur. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **219**: 202, 2007.

PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. *Química Nova*, **26**: 844, 2003.

PEREIRA, J. L.; GONÇALVES, F. Effects of food availability on the acute and chronic toxicity of the insecticide methomyl to *Daphnia* spp. *Science of the Total Environment*, **386**: 9, 2007.

PEREIRA, E. I. P.; EMANUELLI, T.; BISOGNIN, D. A.; FREITAS, S. T. Otimização e validação de um método enzimático para a determinação de glicose em tubérculos de batata de um método enzimático para a determinação de glicose em tubérculos de batata. *Ciência Rural*, **38**: 1227, 2008.

PEREIRA, O. R.; JOAQUIM, J. J.; PROENÇA, P. **Intoxicações fatais no Arquipélago da Madeira associadas ao pesticida metomil**, 2012. Disponível em: <[http://biblioteca.universia.net/html\\_bura/ficha/params/title/intoxica%C3%A7%C3%B5es-fatais-arquipelago-da-madeira-associadas-ao-pesticida-metomil/id/55528269.html](http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/title/intoxica%C3%A7%C3%B5es-fatais-arquipelago-da-madeira-associadas-ao-pesticida-metomil/id/55528269.html)> Acessado em: 16/04/2013.

PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P. Intoxicações provocadas por agrotóxicos de uso agrícola na microrregião de Dourados, Mato Grosso do Sul, Brasil, no Período de 1992 a 2002. *Cad. Saúde Pública*, **21**: 804, 2005.

RIBEIRO, W. F. **Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro**. 2012. 112f. tese (doutorado em química analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta*, **51**: 4612, 2006.

SALAZAR-BANDA, G. R.; CARVALHO, A. E. de; ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments. *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**: 1817, 2010.

SALAZAR-BANDA, G. R.; EINAGA, Y.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. New trends on the boron-doped diamond electrode: from fundamental studies to applications. *International Journal of Electrochemistry*, **2012**, doi:10.1155/2012/548504.

SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, **161**: 167, 2010.

SCOY, A. R. V.; YUE, M.; DENG, X.; TJEERDEMA, R. S. Environmental fate and toxicology of methomyl. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **222**: 93, 2013.

SILVEIRA, C. D. S. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro**. Dissertação de mestrado em Química Analítica, Universidade de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2008.

SKLÁDAL, P.; NUNES, G. S.; YAMANAKA, H.; RIBEIRO, M. L. Detection of carbamate pesticides in vegetable samples using cholinesterase-based biosensors. *Eletroanalysis*, **9 (14)**: 1083, 1997.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A., **Princípios de análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A., Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos, *Química Nova*, **26**: 81, 2003.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. *Química Nova*, **26**: 644, 2003.

SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. *Química Nova*, **27**: 790, 2004.

SPADOTTO, C. A. **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos.** Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar, 2006. Disponível em: <[http://www.fmr.edu.br/npi\\_2.php](http://www.fmr.edu.br/npi_2.php)>. Acessado em: 02/05/2013.

STEPHENSON, G. R.; FERRIS, I. G.; HOLLAND, P. T.; NORDBERG, M. Glossary of terms relating to pesticides. International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry and the Environment Division, 2005, 72p.

SUFFREDINI, H. B.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment, *Electrochimica Acta*, **49: 4021, 2004.**

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; CHOVELON, J.-M.; FERRONATO, C.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation of pesticide methomyl: determination of the reaction pathway and identification of intermediate products. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **5: 477, 2006.**

TOMAŠEVIĆ, A.; IVIĆ, M. L. A.; PETROVIĆ, S. D.; JOVANOVIĆ, M. B.; MIJIN, D. Ž. A study of the electrochemical behaviour of methomyl on a gold electrode in a electrolyte. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **74: 573, 2009.**

TOMAŠEVIĆ, A.; KISS, E.; PETROVIĆ, S.; MIJIN, D. Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water. *Desalination*, **262: 228, 2010.**

TSATSAKIS, A.M.; BERTSIAS, G.K.; MAMMAS, I.N.; STIAKAKIS, I.; GEORGOPOULOS, D.B. Acute fatal poisoning by methomyl caused by inhalation and transdermal absorption. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **66: 415, 2001.**

USLU, B.; OZKAN, S. A. Solid Electrodes in electroanalytical chemistry: present applications and prospects for high throughput screening of drug compounds. *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, **10: 495, 2007.**

VENKATESWARLU, P.; MOHAN, K. R.; KUMAR, C. R.; SESHIAH, K. Monitoring of multi-class pesticide residues in fresh grape samples using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, **105: 1760, 2007.**

WANG, J. **Analytical electrochemistry.** 3<sup>a</sup> ed. New Jersey: John Wiley and Sons Ltd., 2006.

WEI, G.; LI, Y.; WANG, X. Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of methomyl in natural waters. *J. Sep. Sci.*, **30: 3262, 2007.**

ZOSKI, C. G. **Handbook of eletrochemistry.** 1<sup>a</sup> Ed. Netherlands: Elsevier, 2006.