



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

Geraldo José Carneiro Neto

**SENSOR ELETROQUÍMICO PARA MONITORAMENTO DO AGROTÓXICO
IMIDACLOPRIDO EM ÁGUAS NATURAIS**

UBERABA - MG
2024

Geraldo José Carneiro Neto

**SENSOR ELETROQUÍMICO PARA MONITORAMENTO DO AGROTÓXICO
IMIDACLOPRIDO EM ÁGUAS NATURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira.

UBERABA - MG
2024

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

C289s Carneiro Neto, Geraldo José
Sensor eletroquímico para monitoramento do agrotóxico
imidacloprido em águas naturais / Geraldo José Carneiro Neto. --
2024.
78 p. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

1. Eletroquímica. 2. Inseticidas. 3. Meio ambiente - Monitoramento
4. Eletrodos. 5. Ouro. I. Ferreira, Deusmaque Carneiro. II. Universi-
dade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 621.35:502-047.37

GERALDO JOSÉ CARNEIRO NETO

**SENSOR ELETROQUÍMICO PARA MONITORAMENTO DO AGROTÓXICO
IMIDACLOPRIDA EM ÁGUAS NATURAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 31 de julho de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira
Orientador - UFTM

Profa. Dra. Magda Stella Melo Martins
Membro Titular - IFTM

Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Junior
Membro Titular - UFTM



Documento assinado eletronicamente por **DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA, Professor do Magistério Superior**, em 19/08/2024, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **MAGDA STELLA DE MELO MARTINS, Usuário Externo**, em 20/08/2024, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROBSON TADEU SOARES DE OLIVEIRA JUNIOR, Professor do Magistério Superior**, em 22/08/2024, às 10:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 215, de 16 de julho de 2024](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1312369** e o código CRC **618D9150**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo entendimento e paciência durante momentos nos quais encontrei dificuldades. Sem Ele nada do que foi feito se faria.

Aos meus pais e irmão que sempre me apoiaram e ajudaram e mesmo que não intimamente envolvidos nesse trabalho se constituem apoio indispensável.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira, pela amizade e orientação e por acreditar em mim e no desenvolvimento deste trabalho. Palavras de incentivo como “acredito em você”, “você é esperto e inteligente”, “você tem grande potencial” foram ditas sem hesitação e me impulsionavam para frente nos momentos difíceis. Paciência e compreensão estiveram sempre em sua atuação o fazendo, juntamente com várias outras virtudes, o melhor orientador que tive e que alguém poderia ter.

A todos os demais que não foram citados, mas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O acelerado crescimento populacional atrelado ao conseqüente aumento na demanda de alimentos tem impulsionado os esforços dos setores primários da economia a ampliarem sua produção e produtividade para serem capazes de suprir a necessidade alimentícia mundial. Contudo, o constante uso de agroquímicos e a negligência nas dosagens têm conduzido a uma contaminação de sistemas ambientais, principalmente os recursos hídricos, oferecendo riscos sanitários e ambientais. O objetivo do presente estudo foi a confecção de um sensor eletroquímico para a quantificação rápida, *in situ*, sem preparo prévio da amostra do inseticida imidacloprido em amostras de águas naturais. O desenho experimental utilizado foi o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para otimização dos parâmetros: frequência, amplitude e incremento de varredura, totalizando 17 ensaios. As técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada foram empregadas para a caracterização do eletrodo de trabalho e quantificação do agrotóxico. Os resultados analíticos do sensor, nas análises do imidacloprido em amostra natural, foram comparados com as análises empregando a espectroscopia UV-Vis. Os valores dos parâmetros otimizados foram 55Hz, 43mV e 5mV, respectivamente. As análises empregando o sensor eletroquímico apontaram LD de $1,49 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ e LQ de $4,96 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹. Foi detectado imidacloprido em amostras reais com R² de 0,994 e recuperação de 98,94% evidenciando a efetividade do sensor para aplicação em águas naturais. O método espectroscópico, com o qual o sensor foi comparado, obteve R² de 0,997 e 99,74% de recuperação. Dessa forma, conclui-se que o eletrodo de ouro pode ser empregado para detecção de imidacloprido em águas naturais sem preparo prévio de amostra e sem alteração de sua superfície. Existe ainda a perspectiva de miniaturização do sensor para usá-lo *in situ* em monitoramentos ambientais em tempo real. A expectativa é, por meio desse trabalho e futuros outros, contribuir com o aumento do desenvolvimento de tecnologias e inovações brasileiras relacionadas a sensores para fins ambientais.

Palavras-chave: Detecção eletroquímica. Inseticida. Monitoramento ambiental. Superfície transdutora de ouro.

ABSTRACT

The rapid population growth along with the consequent food demand increase have been pushing up the primary economy sectors efforts for achieve the global alimentation necessary. Nevertheless, the persistent use of agrochemicals and the inattention of dosages have been conducting to a contaminated environment, especially water resources, offering health and environmental risks. The objective of the present study was to develop an electrochemical sensor for rapid, in situ quantification, without prior sample preparation, of the insecticide imidacloprid in natural water samples. The experimental design used was the Central Composite Rotational Design (CCRD) to optimize the parameters: frequency, amplitude and scan increment, totaling 17 tests. The cyclic and square wave voltammetry techniques were used to characterize the working electrode and quantify the agrochemical. The analytical results of the sensor, in the analyses of imidacloprid in a natural sample, were compared with the analyses using UV-Vis spectroscopy. The optimized parameter values were 55Hz, 43mV and 5mV, respectively. Analyzes using the electrochemical sensor indicated LD of $1.49 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ and LQ of $4.96 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹. Imidacloprid was detected in real samples with R² of 0.994 and recovery of 98.94%, demonstrating the effectiveness of the sensor for use in natural waters. The spectroscopic method, with which the sensor was compared, obtained R² of 0.997 and 99.74% recovery. Therefore, it is concluded that EAu can be used to detect imidacloprid in natural waters without prior sample preparation and without altering its surface. There is also the prospect of miniaturizing the sensor to use it *in situ* for real-time environmental monitoring. There is also the prospect of miniaturizing the sensor to use it *in situ* for real-time environmental monitoring. The expectation is that, through this work and future work, we will contribute to increasing the development of Brazilian technologies and innovations related to sensors for environmental purposes.

Keywords: Electrochemical detection. Insecticide. Environmental monitoring. Gold transducer surface.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do imidacloprido.	22
Figura 2 - Mecanismo de ação do imidacloprido.	23
Figura 3 - (a): Varredura triangular. (b): Voltamograma cíclico.	27
Figura 4 - (a): Voltamogramas de processos reversíveis. (b): Processos irreversíveis.	28
Figura 5 - (a): Representação da onda quadrada e da rampa de potencial. (b): curva de potencial-tempo.	29
Figura 6 - (a): Momento de medição das correntes elétricas. (b): Resultado das duas correntes e corrente resultante.	29
Figura 7 - Uso do solo na APA - Rio Uberaba.	31
Figura 8 - Célula eletroquímica de três eletrodos.	33
Figura 9 - Voltamogramas dos 17 experimentos do DCCR na concentração de 500mgL^{-1} em Tampão PBS Salino $0,1\text{M}$ (pH 6,0). Frequência (f), amplitude de pulso (a) e incremento de varredura (ΔE_s) variáveis. Região catódica.	38
Figura 10 - Superfície de resposta Amplitude vs Frequência.	40
Figura 11 - Superfície de resposta Incremento vs Frequência.	40
Figura 12 - Superfície de resposta Incremento vs Amplitude.	41
Figura 13 - Perfil eletroquímico do eletrodo de Au e voltamograma cíclico em solução de IMI a 10mgL^{-1} em ácido sulfúrico $0,1\text{mol L}^{-1}$. $v = 100\text{mVs}^{-1}$	42
Figura 14 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI ($50, 100, 150, 200$ e 250mgL^{-1}) em Tampão PBS Salino $0,1\text{mol L}^{-1}$ (pH 6,0). $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta_s = 5\text{mV}$	43
Figura 15 - Etapas de redução do IMI	44
Figura 16 - A) Relação da I_p com concentração de IMI ($50, 100, 150, 200$ e 250mgL^{-1}). $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta_s = 5\text{mV}$. B) Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI ($50, 100, 150, 200$ e 250mgL^{-1}) em Tampão PBS Salino $0,1\text{mol L}^{-1}$ (pH 6,0). $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta_s = 5\text{mV}$	45
Figura 17 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI ($0,99; 1,99; 2,98; 3,98;$ e $5,96\text{mgL}^{-1}$) em ácido sulfúrico $0,1\text{mol L}^{-1}$. $v = 100\text{mVs}^{-1}$	47

Figura 18 - Relação da I_p com concentração de IMI (0,99; 1,99; 2,98; 3,98 e 5,96 mgL^{-1}). $v = 100\text{mVs}^{-1}$	48
Figura 19 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . Padrão IMI. $v = 100\text{mVs}^{-1}$	49
Figura 20 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (0,99; 1,99; 2,98; 3,98; 4,96; 5,96; 6,93; 7,92; 8,89 e 9,87 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$	50
Figura 21 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . Padrão IMI. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$	51
Figura 22 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI (1,99; 3,98; 5,95; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88; 160,0 e 218,18 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . $v = 100\text{mVs}^{-1}$	52
Figura 23 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . Padrão IMI. $v = 100\text{mVs}^{-1}$	53
Figura 24 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (1,99; 3,98; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88 e 160,0 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$	55
Figura 25 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (1,99; 3,98; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88 e 160,0 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . Padrão IMI. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$	56
Figura 26 - Perfil eletroquímico do eletrodo de DDB e voltamograma cíclico em solução de IMI a 10 mgL^{-1} em Tampão BR (pH 2) 0,1mol L^{-1} . $v = 100\text{mVs}^{-1}$	57
Figura 27 - Resposta eletroquímica do eletrodo de DDB em VC à 10 mgL^{-1} de IMI em Tampão BR pH 2-10. $v = 100\text{mVs}^{-1}$	58
Figura 28 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ em amostras naturais com gradiente de concentração de IMI (50, 100, 150 e 250 mgL^{-1}) em Tampão PBS Salino (pH 6,0). Padrão IMI. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$	59
Figura 29 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC em amostras naturais com gradiente de concentração de IMI (0,99; 1,99; 2,98; 3,98 e 5,95 mgL^{-1}) em ácido sulfúrico 0,1mol L^{-1} . Padrão IMI. $v = 100\text{mVs}^{-1}$	60

Figura 30 - Curva analítica obtida para imidacloprido em amostras naturais em: A) VC $v = 100\text{mVs}^{-1}$ e B) Espectro UV-Vis, $\lambda = 270\text{ nm}$61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Uso e ocupação do solo nas proximidades do rio Uberaba - Bacia hidrográfica.....	31
Tabela 2 - Pureza e procedência dos reagentes utilizados.....	34
Tabela 3 - Valores reais e codificados das variáveis em estudo.....	35
Tabela 4 - Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional.	35
Tabela 5 - Resultado dos ensaios para otimização de parâmetros	39
Tabela 6 - Valores otimizados de cada variável.....	41
Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos para amostras naturais de água.	61
Tabela 8 - Recuperação total de imidacloprido em águas naturais.	62
Tabela 9 - Comparação do método proposto para determinação de imidacloprido. .	63

LISTA DE SIGLAS

ACh - Acetilcolina

Ag/AgCl - Prata-cloreto de prata

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

E - Potencial

EAu - Eletrodo de ouro

EDDB - Eletrodo de diamante dopado com boro

Ep - Potencial de pico

EPC - Eletrodo de pasta de carbono

EQM - Eletrodo quimicamente modificado

Eref - Eletrodo de referência

Et - Eletrodo de trabalho

GCE - *Glassy Carbon Electrode* (Eletrodo de carbono vítreo)

i - Corrente elétrica

IMI - Imidacloprido

ELL - Extração Líquido-Líquido

LOD - Limite de detecção

LOQ – Limite de Quantificação

MΩ - Mega ohm

nAChRs - receptores nicotínicos de ACh

PBS - Tampão Fosfato

Pt - Platina

SFE - Extração por fluido supercrítico

SPE - Extração em fase sólida

SPME - Microextração em fase sólida

v - Velocidade de varredura

VC - Voltametria cíclica

VOQ - Voltametria de onda quadrada

VPD - Voltametria de pulso diferencial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS DA PESQUISA	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 JUSTIFICATIVA	18
4 ESTADO DA ARTE	20
4.1 CONTAMINAÇÃO HÍDRICA	20
4.2 IMIDACLOPRIDO	22
4.3 QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DOIMIDACLOPRIDO	24
4.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	26
4.4.1 Voltametria cíclica	27
4.4.2 Voltametria de onda quadrada	28
5 METODOLOGIA	30
5.1 ÁREA DE ESTUDO	30
5.2 AMOSTRAS REAIS	32
5.3 EQUIPAMENTOSE MATERIAIS.....	32
5.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	34
5.5 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA	34
5.6.1 Delineamento composto central rotacional - DCCR	34
5.7 COMPARAÇÃO DO MÉTODO ELETROQUÍMICO COM O ESPECTROSCÓPICO	36
5.7.1 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)	36
5.7.2 Linearidade	37
5.7.4 Seletividade	37
6 RESULTADOSE DISCUSSÃO	38
6.1 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA VOQ PARA O ELETRODO DE Au EM TAMPÃO PBS .	38
6.1.1 Atividade eletroquímica do imidacloprido	42
6.1.2 Curva analítica empregando padrões do imidacloprido na região catódica	44
6.1.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	45
6.2 EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE Au NA REGIÃO ANÓDICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO IMIDACLOPRIDO.....	45

6.2.1 Região anódica por Voltametria Cíclica.....	46
6.2.2 Região anódica por Voltametria de Onda Quadrada	49
6.3 EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE AuNA REGIÃO CATÓDICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO IMIDACLOPRIDO.....	51
6.3.1 Região catódica por Voltametria Cíclica.....	51
6.3.2 Região catódica por Voltametria de Onda Quadrada	54
6.4 EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE DDBPARA QUANTIFICAÇÃO DO IMIDACLOPRIDO.....	56
6.5 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE IMIDACLOPRIDO EM ÁGUAS NATURAIS	58
6.3 COMPARAÇÃO COM O MÉTODO ESPECTROSCÓPICO	60
7 CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

Em meados dos anos 1900 a população mundial alcançava a marca de 2 bilhões de pessoas, tempo quando o crescimento demográfico ainda atendia a um padrão linear de evolução. Após esse período, a população se enveredou por um crescimento em padrão exponencial atingindo níveis populacionais cada vez maiores em intervalos de tempo progressivamente menores. Dessa forma, por volta dos anos 2000 já atingíamos o montante de 7 bilhões e previsões discursam que em 2050 chegaremos a 9,8 bilhões (United Nations, 2017). Dado esse contexto, é indubitável e conseqüente o aumento da demanda por recursos ambientais que, para atendê-la, segundo Allan Bojanic (2017 *apud* Representante..., 2017), a agricultura deverá ampliar em 70% sua produção (Representante..., 2017).

Segundo Laudemir Müller, secretário de Agricultura Familiar do Ministério do Desenvolvimento Agrário, a agricultura familiar seria responsável pela produção de 70% dos alimentos consumidos no país (Portal Brasil, 2011; Pasqualotto; Kaufmann; Wizniewsky, 2019; Júnia, 2022). Já Hoffmann (2014) contradiz tal afirmação alegando falsidade e diz não haver documentação comprobatória dessa porcentagem; para o autor, a contribuição da agricultura familiar nas despesas alimentícias de famílias brasileiras seria menor que 25%.

Embora haja discordâncias quanto ao nível de participação da agricultura familiar e não familiar nos alimentos consumidos no Brasil, o papel auxiliador do agronegócio, como um todo, no cenário de abastecimento de alimentos, na geração de empregos e na contribuição sobre o PIB do país são inquestionáveis (Castro, 2022; Jacintho, 2022).

Após a chamada Revolução Verde, que se desdobrou na década de 60 com o massivo investimento em tecnologias de produção, uso de fertilizantes e agrotóxicos e melhoramento genético de sementes, a produção agrícola viu seus números alcançarem patamares outrora inalcançáveis contribuindo, assim, para a competitividade no setor agrícola e redução da fome no mundo (Matos, 2010). Para Conway (2003), esse revolucionamento contribuiu para a ampliação da produção alimentícia e foi decisivo para que, hoje, a subalimentação fosse menor.

Contudo, deve-se enfatizar que a agricultura está indissociavelmente ligada e condicionada ao meio ambiente dada as demandas consideráveis de área e

recursos ambientais para a sua consolidação. Estima-se que cerca de 50% da superfície terrestre, sendo excluídas as áreas desérticas, rochosas, boreais e de geleira, estão sob o manejo de agricultores (Tilman *et al.*, 2001; Ritchie; Roser, 2019).

O desafio é, portanto, conforme palavras plausivelmente sinalizadas pelo professor e ganhador do Prêmio Mundial da Paz em 2007 e Prêmio Mundial da Alimentação em 2020, Rattan Lal, na ocasião da 27ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP27) em 2022. Lal disse que: *“o principal desafio global é o de garantir a segurança alimentar, a ser obtida por meio de uma produção que resulte em mais alimentos, fazendo uso de menores porções de terra, água e fertilizantes”* (Claudia, 2022).

Quando se une conceitos de segurança alimentar, valor, mas finitude dos recursos ambientais e saúde pública tangenciamos, por conseguinte, o arcabouço das discussões sobre sustentabilidade e saúde ecológica. Posto isso, é necessário uma visão sinóptica dos possíveis efeitos sobre a recorrente utilização de agroquímicos nos recursos ambientais, sobretudo hídricos, dada a sua vulnerabilidade e as constatações de contaminações.

Segundo Caio Carbonari (2017 *apud* Estudo..., 2017), durante o evento *Diálogo: Desafio 2050 e Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável* de 2017, o Brasil é um dos países mais eficientes no que se refere ao uso de terra e de insumos agrícolas granjeando o 7º lugar no ranking de uso por área. Quando se faz uma análise em termos de uso comparado à produção, o Brasil ocupa a 11ª posição em virtude de sua alta produção agrícola (Estudo..., 2017).

Apesar da utilização de agroquímicos garantir a contínua ampliação da produção de alimentos no Brasil, o constante uso e a negligência nas dosagens tem conduzido a uma contaminação de recursos ambientais. Não são raros os relatos de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos (Palma; Lourencetti, 2011) e muitos deles, inclusive, apresentam relação com o desenvolvimento de doenças crônicas como, câncer, malformação fetal, disfunções hormonais e reprodutivas (Pluth; Zanini; Battisti, 2019; Leoci; Ruberti, 2021) e podem afetar peixes, anfíbios, crustáceos, insetos e artrópodes (Nascimento; Naval, 2019; D’ávila *et al.*, 2020; Faria *et al.*, 2021; Sánchez-Bayo, 2021).

Portanto, o monitoramento sistemático e eficaz de águas superficiais por meio de técnicas menos onerosas, sensíveis, seletivas e eficientes, foco do presente trabalho, deve ser encorajado promovendo, assim, uma boa qualidade hídrica.

2 OBJETIVOS DA PESQUISA

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para quantificação do agrotóxico imidacloprido em amostras de águas naturais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar os parâmetros eletroquímicos inerentes a técnica voltametria de onda quadrada.
- Quantificar, por meio do sensor eletroquímico, os teores de imidacloprido em amostras de águas superficiais coletadas no Córrego Lanoso, Uberaba-MG (amostra real).
- Definir os limites de detecção, quantificação, linearidade e seletividade do sensor eletroquímico utilizado nas análises quantitativas do agrotóxico.
- Comparar os resultados analíticos do sensor eletroquímico, empregando amostra de água natural contaminada com imidacloprido, com análises de Espectroscopia UV-Vis.

3 JUSTIFICATIVA

O monitoramento dos sistemas hídricos deve ser feito de forma frequente e sistemática para garantir a adequada supervisão dos níveis de agroquímicos na água. Portanto, métodos que permitam uma análise rápida, que sejam acessíveis e eficazes devem ser priorizados, contribuindo, dessa forma, para um monitoramento constante e eficiente (Silva; Schimidt; Santos, 2021). Os sensores eletroquímicos são ótimas alternativas aos métodos analíticos convencionais por serem sensíveis, gerarem poucos resíduos e retornarem um resultado imediato e *in loco* sem a exigência de um pré-tratamento da amostra (Pacheco *et al.*, 2013).

Desse modo, o presente trabalho poderá contribuir com os fornecimentos de dados sobre resíduos de agrotóxicos em corpos hídricos os quais poderão ser somados a outros, de outras instituições de pesquisa, e compor um banco de dados (Big Data). Esses dados poderão compor a criação de séries históricas sobre a contaminação de corpos hídricos e auxiliar no monitoramento ambiental. A devida integração e interação desses dados com outras áreas do conhecimento (social, econômica e política), instituições de pesquisa e ensino, agências reguladoras e órgãos governamentais, poderá contribuir para uma eficiente gestão de segurança e qualidade da água consorciada a políticas públicas.

Minas Gerais é o 3º maior estado produtor de cana-de-açúcar (CONAB, 2021) com progressivo aumento de área plantada (Alves *et al.*, 2021) e um de seus municípios- Uberaba - assumiu a liderança de produção no país em 2020 (Manfrim, 2021). E é sob esse contexto produtivo, com algumas plantações próximas a corpos d'água e nascentes, que se sumariza a preocupação e a intenção do presente projeto em utilizar sensores eletroquímicos para a quantificação do imidacloprido nas águas do Córrego Lanoso.

Esse córrego é um dos afluentes do Rio Uberaba, onde ocorre captação de água para abastecimento público, e o imidacloprido é um agrotóxico potencialmente tóxico para os seres humanos frequentemente usado na cana-de-açúcar que tem apresentado crescente expansão e proximidade com a nascente do Rio Uberaba e com sua Área de Proteção Ambiental - APA (Pereira *et al.*, 2016).

É apreciável, no meio científico, a interdisciplinaridade dos temas por favorecer uma compreensão sinóptica e integrada dos desafios que a sociedade

enfrenta. Uma visão cartesiana, baseada na fragmentação do todo para compreensão do mesmo, muitas vezes restringe o entendimento integral e exclui os possíveis resultados advindos das interações existentes entre os componentes de um sistema. Dessa forma, a atuação desse estudo excede os limites subjetivos de uma única área do conhecimento e permeia outras áreas como Biologia, Química/Eletroanalítica, Sustentabilidade, Saúde Pública e Ciências Políticas reforçando o caráter interdisciplinar das Ciências Ambientais e contribuindo para seu desenvolvimento.

4 ESTADO DA ARTE

4.1 CONTAMINAÇÃO HÍDRICA

A contaminação dos corpos d'água pode se dar através do influxo proveniente de efluentes ou estações de tratamento de águas residuais - as chamadas fontes pontuais - ou por meio do escoamento superficial proveniente de áreas urbanas, de cultivo ou de silvicultura - as fontes difusas (Vadde *et al.*, 2018).

Dessa forma, fatores como toxicidade dos contaminantes, concentração na água e o grau de exposição diário pelas pessoas devem ser considerados para estabelecer o grau de risco que o uso de determinada fonte hídrica representa para seus usuários (USEPA, 2019).

Normalmente o período das chuvas coincide com o da aplicação dos agrotóxicos e da maior atividade agrícola acelerando a descarga de substâncias poluentes nos sistemas hídricos, decorrente do escoamento superficial, e tornando a contaminação das águas superficiais e subterrâneas um problema real e carente de atenção (Dores; De-Lamonica-Freire, 2011).

A legislação brasileira que trata sobre a gestão dos recursos hídricos é relativamente recente e demanda atualizações e revisões para acompanhar a consolidação da agricultura. Além disso, atualmente o monitoramento no Brasil de resíduos de agrotóxicos na água é incipiente e carece de dados envolvendo um maior engajamento por parte dos órgãos governamentais para fomentar esse tipo de pesquisa e promover um trabalho sistemático norteado por objetivos claros e bem definidos (Silva; Schimidt; Santos, 2021).

Percebe-se que há limites diferentes e que há aprovações diferentes para uma mesma substância a depender do país. Isso demonstra uma má padronização internacional, adoção de diferentes critérios para avaliação e aprovação de novos produtos e uma política de regulação parcial que acarreta uma fragilidade no monitoramento de agrotóxicos na água e solo (Silva; Schimidt; Santos, 2021).

A intensificação de atividades antrópicas, como a rápida urbanização e industrialização, associadas com os correntes usos do solo, podem aumentar a introdução da carga de poluentes nos sistemas hídricos provocando uma degradação e deterioração de sua qualidade (Vadde *et al.*, 2018). A presença

desses resíduos na água, portanto, se constitui interesse de saúde pública uma vez que se têm estudos associando algumas doenças a algumas substâncias agrotóxicas (INCA, 2022).

Infelizmente, os estudos sobre contaminantes agroquímicos no solo e água ainda são feitos de forma isolada e sem uma unificação dos dados aos moldes do que é feito para os alimentos no Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), coordenado pela Anvisa (Agência Nacional de Segurança Sanitária)(Silva; Schimidt; Santos, 2021).

O Instituto Nacional de Câncer (INCA) aponta possíveis riscos de exposição aos agroquímicos e afirma que toda população está suscetível a exposições múltiplas a agrotóxicos (INCA, 2022). Há também trabalhos que demonstram residualidade desses produtos nos sistemas ambientais, solo e água (Lima-Junior *et al.* 2024; Lima *et al.*, 2020), e que associam o aparecimento de doenças ao uso desses produtos, tornando, portanto, essencial sua regulação na produção, no comércio, uso e na disposição (Aranha; Rocha, 2019; Morais, 2019)

Minas Gerais é um expressivo estado produtor de cana-de-açúcar no Brasil, ficando na 3º posição dentre os maiores produtores dessa cultura com 854,2 mil hectares de área plantada (CONAB, 2021) e, segundo Alves *et al.* (2021) em uma análise realizada no período de 2000 a 2020, o estado, juntamente com São Paulo, Goiás e Mato Grosso do Sul apresentou um aumento da área plantada bem como da produtividade no setor sucroalcooleiro.

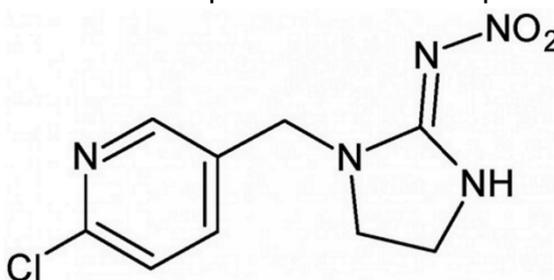
Destaca-se que das 12 mesoregiões do estado mineiro, o Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba (TMAP) é o maior responsável por esse status produtivo de Minas Gerais. Com uma produção de 7,97 milhões de toneladas, Uberaba assume liderança no país em 2020 entre as principais cidades produtoras de cana (Manfrim, 2021).

A cana-de-açúcar é bastante cultivada em Uberaba-MG e em regiões adjacentes com crescente expansão e está próxima ao Córrego Lanoso, à nascente do Rio Uberaba e à sua Área de Proteção Ambiental (Pereira *et al.*, 2016).

4.2 IMIDACLOPRIDO

Imidacloprido é um ingrediente ativo pertencente ao grupo químico dos neonicotinoides presente em inseticidas de ação sistêmica. Seu nome químico é 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine cuja estrutura química está representada na Figura 1. Pode ser aplicado para tratamento de sementes e via foliar e via sulco de plantio para controle de insetos praga tendo um amplo uso agrícola em mais de 40 culturas como abacaxi, alface, algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, citros, feijão, fumo, milho, soja, tomate, trigo dentre outros (ANVISA, 2022; ADAPAR, 2021).

Figura 1 - Estrutura química do imidacloprido.



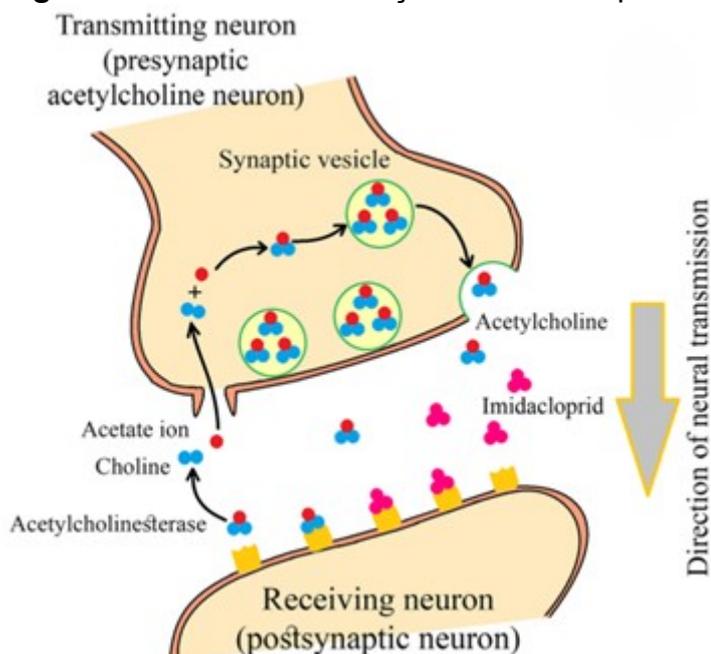
Fonte: Leiva *et al.*, 2017.

Os neonicotinoides têm em sua estrutura o grupo nitro aromático (nitroguanidina) o qual é responsável pela atividade eletroquímica. Esse grupo funcional é reduzido a hidroxilamina em um processo envolvendo 4 elétrons. Dessa forma, torna-se difícil distinguir os neonicotinoides quando em amostras combinadas dessas substâncias já que esse grupo está presente em todos os neonicotinoides. Quando em amostras contendo outras classes de pesticidas é possível separá-los (Johnson *et al.*, 2021).

O modo de ação dos neonicotinoides é atuar como antagonistas do neurotransmissor acetilcolina (ACh), atuante em junções neuromusculares, sinapses nos gânglios do sistema nervoso visceral e em uma ampla variedade de locais no sistema nervoso central. Dessa forma, o imidacloprido mimetiza a ACh se conectando aos receptores nicotínicos de ACh (nAChRs) comprometendo a transmissão neural e provocando um acúmulo de ACh na região sináptica

resultando em paralisia e/ou em morte do inseto (Gibbons; Morissey; Mineau, 2015)(Figura 2).

Figura 2 - Mecanismo de ação do imidacloprido.



Fonte: Eslami; Mahdavi; Tajdar-Oranj, 2021.

O Diário Oficial da União (DOU) no dia 10/07/2012 publicou o Comunicado nº139 emitido pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) que diz respeito ao processo de reavaliação ambiental do imidacloprido e outros três ingredientes ativos (Tiametoxam, Clotianidina ou Fipronil) (DOU, 2012, nº 139, seção 3).

Em 31/03/2021 é publicado o comunicado nº 9630881 referente à finalização da etapa de reavaliação do risco dos produtos contendo imidacloprido para as abelhas no âmbito da instituição. Dessa forma, o imidacloprido foi excluído da previsão de uso para algumas culturas e modos de aplicação, proibido à pulverização aérea e à pulverização terrestre não dirigida, excluído da possibilidade de uso combinado em mais de um modo de aplicação no mesmo ciclo de cultivo, dentre outras restrições (DOU, 2021, nº 9630881, seção 3).

As substâncias imidacloprido, clotianidina e tiametoxam foram banidas da União Europeia em 2018 (European Commission, 2018) e o fipronil em 2010 (Friedrich *et al.*, 2021; European Union, 2013).

De acordo com a instituição estadunidense *National Center for Biotechnology Information* (NCBI), a exposição humana ao imidacloprido pode resultar em sinais clínicos como erupção cutânea, dificuldade respiratória, dor de cabeça, olhos lacrimejantes, náuseas, prurido, tonturas, aumento da salivação, vômitos, dormência e boca seca. Possui classificação toxicológica categoria II - altamente tóxico - e classificação de periculosidade ambiental nível 3 - perigoso ao meio ambiente (INPEA, 2017).

No âmbito da toxicidade ecológica, um estudo experimental realizado por Merga e Brink (2021) em mesocosmos constatou haver efeitos adversos a invertebrados aquáticos e uma maior sensibilidade da microfauna aquática tropical ao imidacloprido quando comparada à de regiões temperadas. Esse trabalho foi o primeiro a estudar os efeitos do imidacloprido em características estruturais e funcionais de ecossistemas tropicais aquáticos.

Martienéz *et al.* (2019) observaram alterações histológicas e citológicas provocadas pela exposição ao imidacloprido na espécie *Podisus nigrispinus* Dallas (Heteroptera: Pentatomidae), um percevejo predador natural de pragas encontrado nas américas e usado em lavouras e florestas em programas de controle biológico. Após 6h e 12h de exposição à substância as células digestórias sofreram alterações drásticas incluindo apoptose celular, vacuolização citoplasmática e irregularização epitelial culminando na morte do inseto entre 48h e 72h.

4.3 QUANTIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA DO IMIDACLOPRIDO

Recentes trabalhos têm conseguido com êxito determinar o imidacloprido (IMI) com sensores eletroquímicos em diferentes matrizes. Luo *et al.* (2022) confeccionaram e usaram um eletrodo quimicamente modificado (EQM) à base de carbono vítreo (GCE) para detectar imidacloprido em amostras de banana, manga e couve chinesa. O eletrodo GO/AuNPs/ β -CD/GCE alcançou um limite de detecção (LOD) com valor de $1,33 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ com voltametria de pulso diferencial (VPD). De acordo com um quadro comparativo feito pelos autores, o referido eletrodo apresentou a melhor sensibilidade dentre outros, resultado esse devido aos múltiplos amplificadores de sinal empregados em sua confecção.

Bruzaca *et al.* (2021) desenvolveram um EQM com multicamadas de nanotubos de carbono e Nafion® e obtiveram um LOD de $3,74 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ com voltametria de onda quadrada (VOQ). Não houve interferência significativa de espécies orgânicas e inorgânicas constatada após testes de interferência sinalizando ser um sensor capaz de manter sua seletividade e acurácia mesmo submetido a matrizes complexas. Os testes de recuperação conduzidos em água de torneira, melão e camarão resultaram em valores superiores a 93%.

O eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi modificado com nanopartículas de quitosana e silicato de alumínio por Elbaz *et al.* (2022) para detecção de imidacloprido em folhas de tomilho e goiabeira. O inseticida imidacloprido foi aplicado sobre as folhas e posteriormente os extratos das mesmas foram analisados. O eletrodo demonstrou boa sensibilidade e alcançou LOD de $1,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ com VOD. Essa modificação ampliou a corrente de pico anódica com o imidacloprido oxidando em 1,04 V, contrastando com os outros trabalhos consultados que exploraram a corrente de pico catódica a qual se tem formado em potenciais de pico (E_p) entre -1,38 V a -0,83 V.

Nasr-Esfahani, Ensaf e Rezaei (2019) conceberam uma modificação química sobre um GCE com pontos quânticos de grafeno/líquido iônico/multicamadas de nanotubos de carbono e filmes de PANI para determinação de imidacloprido. Foi obtido um LOD de $9,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e valores de recuperação acima de 96.7% em amostras reais de tomate, maçã e pepino. Estudo de interferência com outros pesticidas foi conduzido e o eletrodo GQDs/IL/MWCNTs/PANI/GCE demonstrou manter sua seletividade na presença de acetamiprida, indoxacarbe, diclorvos, deltametrina, etion, tiametoxam e clotianidina nas concentrações e procedimentos estabelecidos pelo estudo.

4.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

São variados os métodos analíticos disponíveis no meio científico para extração e posterior quantificação de analitos em uma mistura. Alguns como a cromatografia, extração líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (SPE), extração por fluido supercrítico (SFE), microextração em fase sólida (SPME) podem ser reconhecidamente aplicados à extração de agrotóxicos na água. Contudo, algumas desvantagens reforçam a busca por técnicas alternativas (Santos, Siqueira, 2005).

À vista disso é que técnicas igualmente eficazes, alinhadas à Química Verde e com menor custo de aplicação devem ser prospectadas. Os métodos eletroanalíticos têm demonstrado ser uma valiosa alternativa dada as suas vantagens como a seletividade e especificidade das determinações, a grande sensibilidade, os baixos limites de detecção, a facilidade em miniaturização e automatização, a relativa simplicidade de aplicação e a rapidez no retorno dos resultados (Paiola *et al.*, 2017).

As técnicas eletroanalíticas baseiam-se nos parâmetros elétricos de reações de oxirredução para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas de uma determinada solução em análise e têm sido empregadas no controle de qualidade de alimentos, produtos farmacêuticos, análise de combustíveis e monitoramento ambiental (Pacheco *et al.*, 2013).

Os métodos eletroanalíticos são categorizados a depender de quais parâmetros elétricos são mensurados para quantificação do analito. Dessa forma têm-se a potenciometria, que mede o potencial elétrico, a amperometria, que mede a corrente elétrica, a condutometria, que mede a condutividade elétrica e a eletrogravimetria, que determina a quantidade do analito depositado no eletrodo verificando a diferença de peso. Na voltametria, as informações do analito são obtidas analisando-se a magnitude da corrente elétrica gerada entre os eletrodos após a aplicação de uma diferença de potencial controlada. Na coulometria, a quantidade de carga elétrica consumida em reações redox é medida para se ter uma análise quantitativa (Braun, 2021; Harvey, 2020).

Estudos que utilizam técnicas voltamétricas de análise para a determinação de herbicidas e pesticidas têm sido conduzidos para diversas substâncias agroquímicas conforme revisão feita por Barbosa *et al.* (2019).

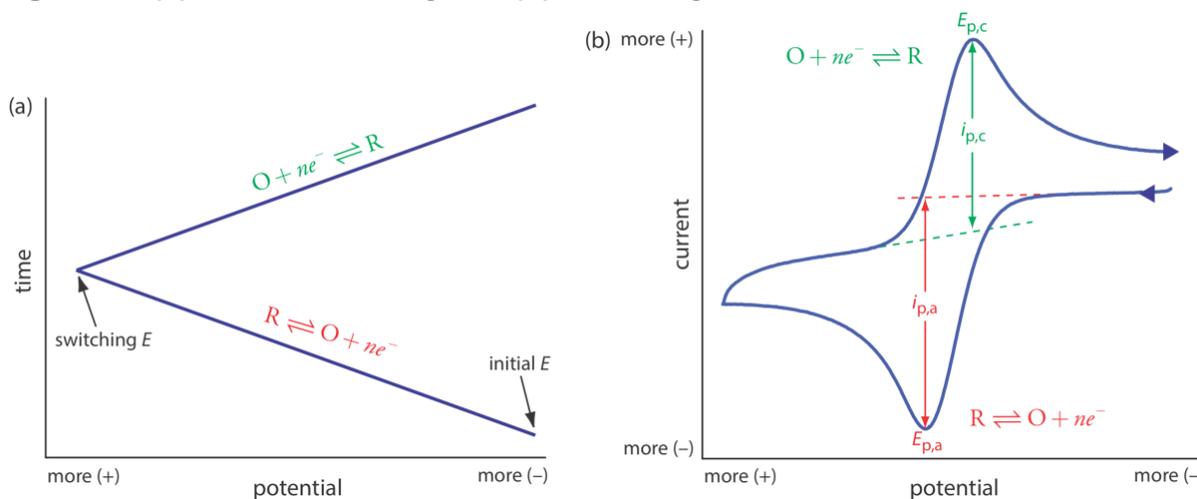
4.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica usada, majoritariamente, para estudos mecanísticos onde informações qualitativas como, termodinâmica de processos redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e reações químicas acopladas a processos adsorptivos são rapidamente fornecidas (Wang, 1994).

O sinal analítico obtido é uma corrente elétrica (i) gerada quando da aplicação de um potencial (E) entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Essa aplicação de potencial é feita de modo triangular, ou seja, no sentido direto (valores mais positivos - região anódica) e no sentido inverso (valores mais negativos - região catódica) explorando ambos os processos de redução e oxidação (Figura 3).

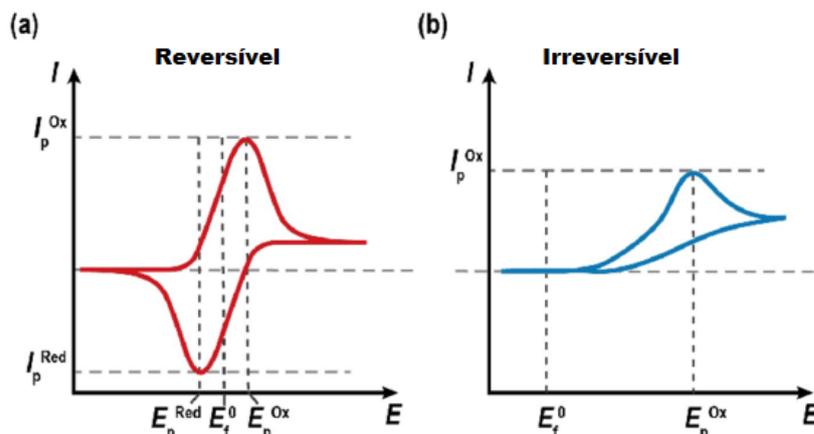
Estudos de reversibilidade química, os quais se fundamentam na cinética de transferência de elétrons entre o eletrodo e o analito, também podem ser executados fornecendo informações quanto à estabilidade do composto face à reações redox subsequentes (Elgrishi *et al.*, 2017). Quando o processo é reversível, toda a espécie que foi oxidada ($R \rightleftharpoons O + ne^-$), durante a varredura direta, é reduzida ($O + ne^- \rightleftharpoons R$) e esse processo se repete durante os ciclos estabelecidos para o procedimento gerando um voltamograma característico (Figura 4).

Figura 3 - (a): Varredura triangular. **(b):** Voltamograma cíclico.



Fonte: Harvey, 2020.

Figura 4 - (a): Voltamogramas de processos reversíveis. **(b):** Processos irreversíveis.



Fonte: Adaptado de Wijeratne, 2018.

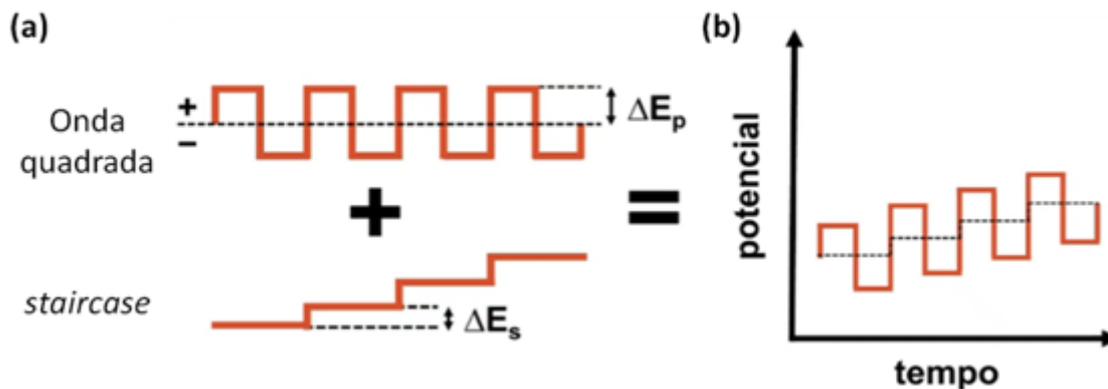
No presente trabalho, a voltametria cíclica foi utilizada para verificar a atividade eletroquímica do analito bem como para encontrar o valor do potencial de redução e de oxidação nas condições experimentais estudadas.

4.4.2 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é considerada a mais rápida e mais sensível técnica voltamétrica podendo ser empregada para medidas analíticas e eletrocínéticas e para avaliação de processos mecanísticos e cinéticos do eletrodo. Seu limite de detecção pode ser comparado aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (Simões; Xavier, 2017).

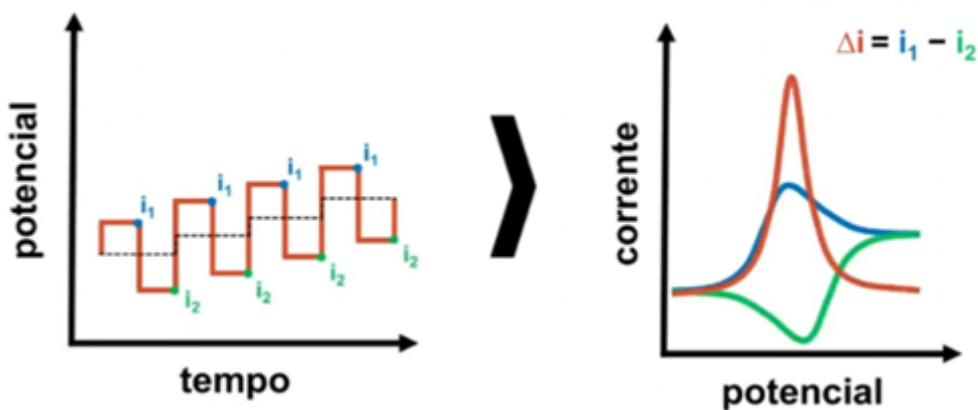
É uma técnica pulsada e consiste da aplicação de um duplo pulso simétrico e inverso sobre cada degrau de uma rampa de potencial em forma de escada (*staircase*) (Figura 5a e 5b). Um pulso é aplicado no sentido direto à *staircase* e outro no sentido inverso gerando duas medidas de corrente elétrica. As correntes são amostradas ao final de cada pulso (Figura 6a) e como o decaimento da corrente capacitiva é mais rápido que o da faradaica há uma minimização da contribuição da corrente capacitiva na medição final prevalecendo a corrente faradaica. O sinal final é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) (Figura 6b) de forma diferencial justificando a excelente sensibilidade da técnica (Souza; Machado; Avaca, 2003; Budhathoki, 2022).

Figura 5 - (a): Representação da onda quadrada e da rampa de potencial. **(b):** curva de potencial-tempo.



Fonte: Adaptado de conteúdo audiovisual da internet.

Figura 6 - (a): Momento de medição das correntes elétricas. **(b):** Resultado das duas correntes e corrente resultante.



Fonte: Adaptado de conteúdo audiovisual da internet.

A voltametria de onda quadrada foi utilizada nesse trabalho com o propósito de alcançar níveis de detecção e quantificação ainda menores dada a sua alta sensibilidade.

5 METODOLOGIA

Neste item são apresentadas informações quanto a área de estudo, a instrumentação e procedimentos empregados para as análises.

5.1 ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Uberaba está localizada no Oeste do estado de Minas Gerais (latitude sul a 19°45'27" e longitude oeste a 47°55'36"), próximo à fronteira do estado de São Paulo. Conta com uma população de 337.846 habitantes. Sua área territorial total é de 4.523,957km² (IBGE - Censo de 2022).

É reconhecida por sediar a mais famosa feira de exposição de gado Zebu - a Expozebu - que recebe criadores e visitantes de todo o país e exterior anualmente favorecendo a economia local, fortalecendo os laços entre grandes criadores e empresas e atraindo o interesse do agronegócio (ERural, 2023).

Além de sua importância na pecuária, Uberaba também tem se destacado na produção agrícola. Entre os 100 municípios mais ricos no agronegócio, Uberaba ocupa a 2º posição dentre os municípios mineiros (MAPA, 2023).

O rio Uberaba é a principal fonte hídrica de abastecimento público da cidade cuja bacia detém áreas com atividade agrícola e pastagens (Tabela 1). Expressivas lavouras de cana-de-açúcar ao norte da APA do Rio Uberaba somadas a outras áreas sujeitas à exposição por agrotóxicos, como Capelinha do Barreiro, ao longo da MG427, e a sub-bacia do Rio Uberabinha além de áreas de alta declividade sujeitas à erosão, são algumas das fragilidades ambientais presentes (CODAU, ?).

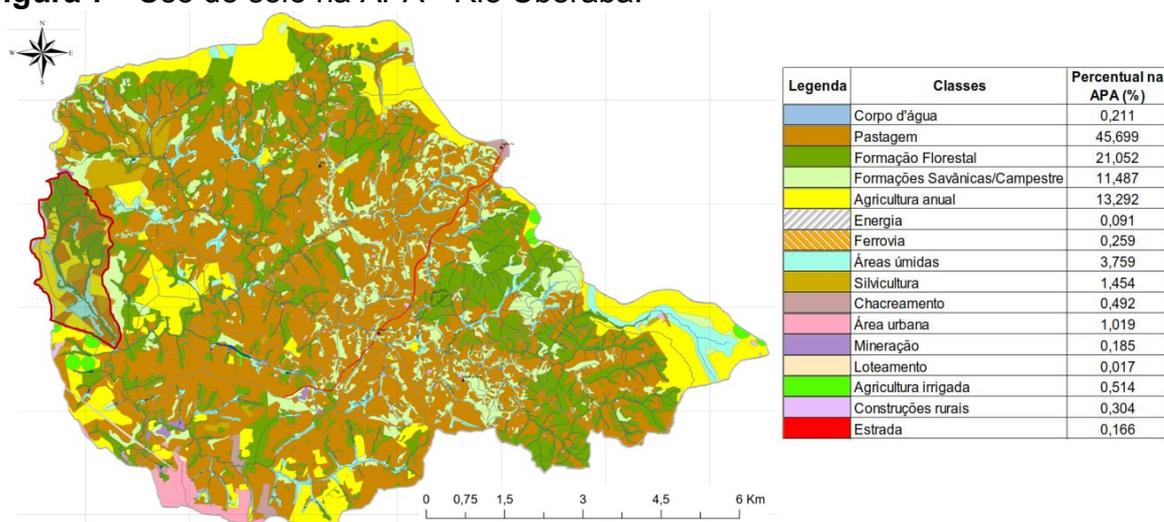
Tabela 1 - Uso e ocupação do solo nas proximidades do rio Uberaba - Bacia hidrográfica.

Uso e Ocupação do Solo	Década de 60		Década de 90	
	Área (ha)	% do total	Área (ha)	% do total
1- Vegetação Nativa	97.365,2	40,7	46.715,5	19,7
2 - Área Agrícola	26.960,9	11,6	46.661,4	19,6
4 - Pastagens	111.350,0	46,8	139.156,4	58,5
5 – Área Urbana	1.945,2	0,8	3.250,0	1,4
6- Lagoas, Represas	115,0	0,1	1.951,31	0,8

Fonte: Diagnóstico Ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Uberaba-MG *apud* Projeto Água Viva, 1e2, ?.

A microbacia do córrego Lanoso (Figura 7) está localizada na Área de Proteção Ambiental (APA) do rio Uberaba, no município de Uberaba-MG entre, aproximadamente, as seguintes coordenadas projetadas: 188.000 – 192.000m a Leste e 7.823.000 – 7.831.000m ao Norte, conforme área destacada. Possui um desnível altimétrico de 160m, sendo o chapadão o ponto mais alto, a 895m, e o ponto mais baixo a 745m (Valle Junior *et al.*, 2010). O clima regional é definido por temperaturas médias anuais na faixa de 20 a 22°C (Abdala, 2005), apresentando uma classificação climática, segundo classificação internacional de Köppen, do tipo Aw - tropical quente úmido com inverno frio e seco e com verão chuvoso (Abdala, 2012).

Figura 7 - Uso do solo na APA - Rio Uberaba.



Fonte: Plano de Manejo APA, 2022 (adaptado).

5.2 AMOSTRAS REAIS

Amostras de água superficial do córrego Lanoso foram coletadas em pontos estrategicamente próximos a plantações de cana-de-açúcar a cada duas semanas, nos períodos de 03/01/2024 a 05/06/2024. As diferentes amostras foram alocadas em um mesmo recipiente a fim de se obter uma amostra composta, permanecendo devidamente armazenadas sob refrigeração de 4°C e sem iluminação.

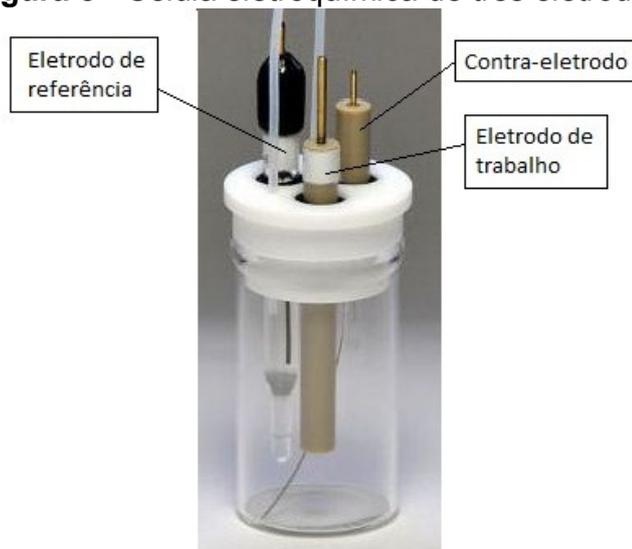
Antes da realização dos experimentos aguardou-se alguns minutos para que as partículas sólidas contidas pudessem sedimentar até o fundo do recipiente e foi então realizada a transferência para a célula eletroquímica. As análises foram realizadas sem qualquer pré-tratamento das amostras, nem mesmo filtragem, a fim de garantir a eficiência do sensor em matrizes realmente complexas.

5.3 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

Para análises eletroquímicas foi utilizado um sistema com três eletrodos da LabSolutions®: eletrodo de trabalho (Et), eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo e eletrodo de referência (E_{ref})(Figura 8).

A escolha desse sistema frente ao composto por apenas dois eletrodos, de trabalho e referência, se fundamenta nas vantagens que ele dispõe e nos inconvenientes que o sistema duplo apresenta. No arranjo com três eletrodos o sistema potenciostático é assegurado e a corrente gerada pelo potenciostato passa entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo mantendo a integridade do eletrodo de referência e evitando distúrbios em sua configuração (Pacheco *et al.*, 2013).

Figura 8 - Célula eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Adaptado de ALS Co.,Ltd.

Os procedimentos eletroquímicos foram realizados pelo potenciostato/galvanostato Autolab[®] modelo PGSTAT 320N, controlado por notebook contendo o *software* NOVA 2.1 (Metrohm). Os gráficos foram plotados por meio do OriginPro[®] 2019b da OriginLab(0233867; OriginPro[®]pt-Br, 2019).

As medições de pH foram realizadas por meio de pHmetro de bancada (TecnoPON modelo MPA-210).

Para as medições espectrofotométricas foi usado um espectrofotômetro UV-Vis Lambda 25 PerkinElmer.

Foram utilizados eletrodos de trabalho de ouro (EAu) e de diamante dopado com boro (EDDB). O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl em uma solução de KCl 3 mol L⁻¹ e o eletrodo auxiliar, um fio de platina (Pt) de 5 cm.

Os eletrodos de trabalho de ouro (Au) e de diamante dopado com boro (DDB) foram submetidos a condicionamento por meio de limpeza eletroquímica em solução de H₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹ por voltametria cíclica (VC) até estabilização do perfil eletroquímico do eletrodo (Wu, 2022).

Para o preparo das soluções foi utilizada água ultrapura do sistema Milli-Q[®] da Millipore, com resistividade de 18 MΩcm. Todos os reagentes apresentavam padrões analíticos de qualidade (Tabela 2). A solução estoque de imidacloprido foi preparada com o produto comercial Granary (700g/kg), registrado pela empresa Albaugh, e com o padrão puro de pureza 99% da Sigma Aldrich[®].

Como eletrólitos suporte, foram utilizados Tampão BR à 0,1 mol L⁻¹ (pH 2-10), solução de Ácido Sulfúrico à 0,1 mol L⁻¹ e Tampão PBS Salino à 0,1 mol L⁻¹. Baseado no estudo do efeito de eletrólitos suporte e pH conduzido com o imidacloprido por Bruzaca *et al.* (2021) foi usado o tampão PBS Salino em pH 6,0 à 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 2 - Pureza e procedência dos reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Procedência
Ácido sulfúrico	98	CRQ
Cloreto de potássio	99,75	Synth
Hidróxido de sódio	99	Neon

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

5.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Foram feitas varreduras cíclicas em potenciais anódicos e catódicos nas respectivas faixas, -1,4V a -0,6V e 0,0 à 1,6V.

5.5 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

5.6.1 Delineamento composto central rotacional - DCCR

Para otimização e definição dos parâmetros da VOQ, foi utilizado o desenho experimental DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional - baseado em um planejamento fatorial 2^k buscando um estudo das inter-relações entre as respostas (variáveis dependentes) com as variáveis independentes (fatores) e seus níveis alinhado com a redução de custo e tempo operacionais e otimização de produtos/processos (Barros Neto *et al.*, 1996).

Para a execução da VOQ foram estabelecidos três fatores (k = 3) sendo eles frequência (f), amplitude de pulso (a) e incremento de varredura (ΔEs) totalizando 17 ensaios conforme equação 1.

$$2^k + 2 \cdot k + 3 \text{ repetições no ponto central.} \quad (1)$$

A Tabela 4 representa os valores decodificados (reais) dos pontos fatoriais (+1; -1), axiais (+ α ;- α) e centrais (0).

Tabela 3 - Valores reais e codificados das variáveis em estudo.

Variáveis independentes (fatores)	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	- α	-1	0	+1	+ α
Frequência (Hz)	8 Hz	25 Hz	50 Hz	75 Hz	91,5 Hz
Amplitude (mV)	13,45 mV	25 mV	42,5 mV	60 mV	71,55 mV
Incremento de varredura (ΔEs)	0,69 mV	3 mV	6,5 mV	10 mV	12,31 mV

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Os limites inferiores (-1) e superiores (+1) foram estabelecidos conforme busca sistemática de trabalhos acadêmicos sobre quantificação eletroquímica do imidacloprido (Luo *et al.* 2022; Elbaz *et al.* 2022). Optou-se por um alfa de valor 1,66 devido a maior rotabilidade dos pontos em estudo, maior exatidão nos pontos de ótimo.

Na Tabela 5 estão esquematizados os 17 experimentos com seus respectivos valores para cada fator.

Tabela 4 - Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional.

Análises	Variáveis independentes		
	(f)	(a)	(Δ Es)
1	25 Hz	25 mV	3 mV
2	25 Hz	25 mV	10 mV
3	25 Hz	60 mV	3 mV
4	25 Hz	60 mV	10 mV
5	75 Hz	60 mV	10 mV
6	75 Hz	60 mV	3 mV
7	75 Hz	25 mV	3 mV
8	75 Hz	25 mV	10 mV
9	91,5 Hz	42,5 mV	6,5 mV
10	8 Hz	42,5 mV	6,5 mV
11	50 Hz	71,55 mV	6,5 mV
12	50 Hz	13,45 mV	6,5 mV
13	50 Hz	42,5 mV	12,31 mV
14	50 Hz	42,5 mV	0,69 mV
15	50 Hz	42,5 mV	6,5 mV
16	50 Hz	42,5 mV	6,5 mV
17	50 Hz	42,5 mV	6,5 mV

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

5.7 COMPARAÇÃO DO MÉTODO ELETROQUÍMICO COM O ESPECTROSCÓPICO

A comparação de métodos analíticos se constitui requisito de confiabilidade, segurança e comprovação quanto ao seu uso pretendido. Sua execução se fundamenta em ensaios guiados por parâmetros e condições técnico-operacionais estabelecidos por órgão competente. Nesse sentido, a Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no uso de suas atribuições, adota a Resolução Nº 166, de 24 de junho de 2017 que dispõe sobre a validação de métodos analíticos (Brasil, 2017). Já o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) dispõe do documento INMETRO DOQ-CGCRE008, de fevereiro/2010.

5.7.1 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

Limite de detecção diz respeito à menor quantidade do analito possível de ser detectada em uma amostra, mas não necessariamente quantificada, sob estabelecidas condições experimentais. Já o limite de quantificação expressa a menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão sob condições experimentais adotadas (Brasil, 2017).

Ambos podem ser determinados através da razão sinal-ruído, do desvio padrão do branco ou de parâmetros da curva de calibração, a considerar as particularidades do método analítico utilizado. Além desses meios, acrescenta-se o método visual para a determinação do LOD (Brasil, 2017; Brito *et al.*, 2003). As equações 2 e 3 foram empregadas para determinar o Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ), respectivamente.

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot \sigma}{a} \quad (2)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot \sigma}{a} \quad (3)$$

Onde: σ = desvio padrão da resposta do branco.

a = inclinação (coeficiente angular) da curva analítica de calibração.

5.7.2 Linearidade

A linearidade de um método expressa a correlação direta e proporcional entre as respostas analíticas e a concentração de um analito em uma amostra dentro de toda a faixa de trabalho estabelecida. Deve-se proceder ao estudo com pelo menos cinco concentrações diferentes da solução de referência e em triplicatas. As soluções podem ser diluições da solução estoque (Brasil, 2017).

Conforme Resolução RDC Nº 166 da Anvisa, os seguintes dados devem ser apresentados para avaliação da linearidade: representação gráfica das respostas em função da concentração do analito; gráfico de dispersão dos resíduos, acompanhado de sua avaliação estatística; equação da reta de regressão de y em x, estimada pelo método dos mínimos quadrados; avaliação da associação linear entre as variáveis por meio dos coeficientes de correlação (R) e de determinação (R^2) e avaliação da significância do coeficiente angular.

5.7.4 Seletividade

A seletividade mensura a capacidade de um método analítico em distinguir ou quantificar o analito alvo na presença de possíveis interferentes como impurezas, diluentes, componentes da matriz e produtos de degradação. Na hipótese do método não assegurar a seletividade, outras métricas como, linearidade, tendência e precisão podem ser comprometidas. Os experimentos envolvem ensaios com padrões ou materiais de referência, amostras com e sem o analito e avaliação da capacidade de identificação do analito de interesse na presença de interferentes (INMETRO, 2016).

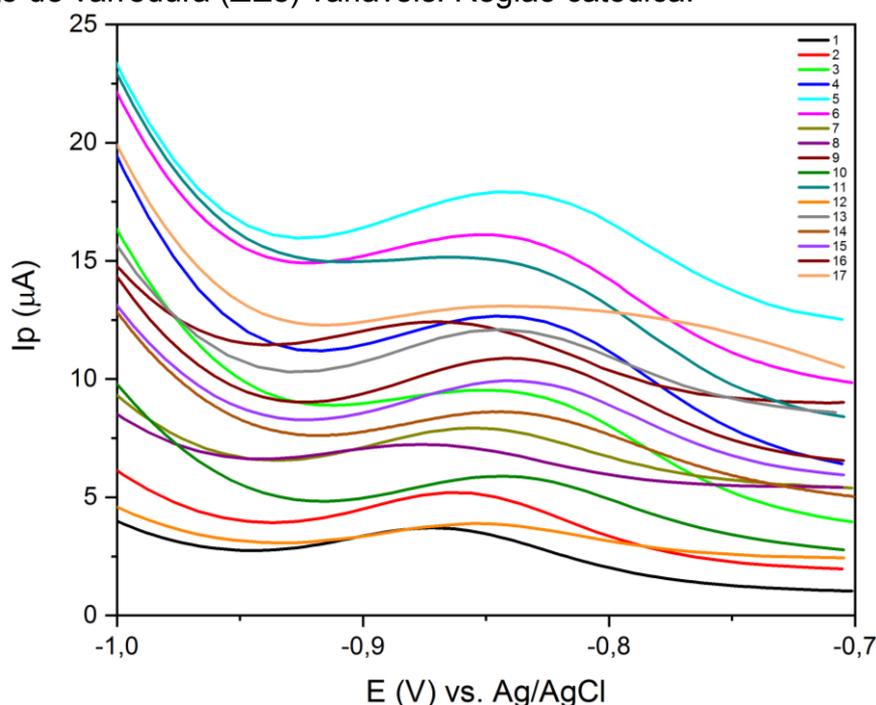
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados com a utilização dos eletrodos de ouro (Au) e de diamante dopado com boro (DDB) para quantificação do pesticida imidacloprido. A primeira parte dos resultados diz respeito à exploração e otimização do eletrodo de Au em tampão PBS Salino a pH 6,0 na região catódica. Em seguida, foram realizados testes exploratórios com o eletrodo de Au com outro eletrólito suporte (H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na região catódica e anódica e com o eletrodo de DDB na região anódica e Tampão BR.

6.1 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA VOQ PARA O ELETRODO DE Au EM TAMPÃO PBS

Os voltamogramas cíclicos dos 17 ensaios do delineamento estão dispostos na Figura 9. Utilizou-se uma solução de imidacloprido a 500 mg L^{-1} ($1,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 9 - Voltamogramas dos 17 experimentos do DCCR na concentração de 500 mg L^{-1} em Tampão PBS Salino $0,1 \text{ M}$ (pH 6,0). Frequência (f), amplitude de pulso (a) e incremento de varredura (ΔE_s) variáveis. Região catódica.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Na Figura 9 é possível vislumbrar o pico de redução (E_p) do imidacloprido o qual oscilou na região compreendida entre -0,8V e -0,9V. Essa oscilação se deve ao fato da mudança nos parâmetros (frequência, amplitude e incremento de varredura) inerentes à VOQ efetuada para otimização experimental. Trabalhos como os de Silva (2023), Urbanová *et al.* (2017), Oliveira, Bettio e Pereira (2018) e Paiva *et al.* (2018) também encontraram E_p nessa região.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos 17 ensaios realizados conforme o desenho experimental estabelecido (Tabela 5). Com o uso do DCCR foi possível além de encontrar os valores ótimos das variáveis independentes - frequência (f), amplitude de pulso (a) e incremento de (ΔE_s) - tornar também o uso do tempo, produtos e processos mais eficientes (Barros Neto *et al.*, 1996).

Tabela 5 - Resultado dos ensaios para otimização de parâmetros

Análises	Variáveis independentes			Resposta I_p
	(f)	(a)	(ΔE_s)	
1	25 Hz	25 mV	3 mV	1,32 μA
2	25 Hz	25 mV	10 mV	1,75 μA
3	25 Hz	60 mV	3 mV	2,25 μA
4	25 Hz	60 mV	10 mV	2,48 μA
5	75 Hz	60 mV	10 mV	2,80 μA
6	75 Hz	60 mV	3 mV	2,85 μA
7	75 Hz	25 mV	3 mV	1,57 μA
8	75 Hz	25 mV	10 mV	0,90 μA
9	91,5 Hz	42,5 mV	6,5 mV	1,59 μA
10	8 Hz	42,5 mV	6,5 mV	1,58 μA
11	50 Hz	71,55 mV	6,5 mV	2,36 μA
12	50 Hz	13,45 mV	6,5 mV	0,91 μA
13	50 Hz	42,5 mV	12,31 mV	2,15 μA
14	50 Hz	42,5 mV	0,69 mV	1,94 μA
15	50 Hz	42,5 mV	6,5 mV	2,25 μA
16	50 Hz	42,5 mV	6,5 mV	2,64 μA
17	50 Hz	42,5 mV	6,5 mV	1,52 μA

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

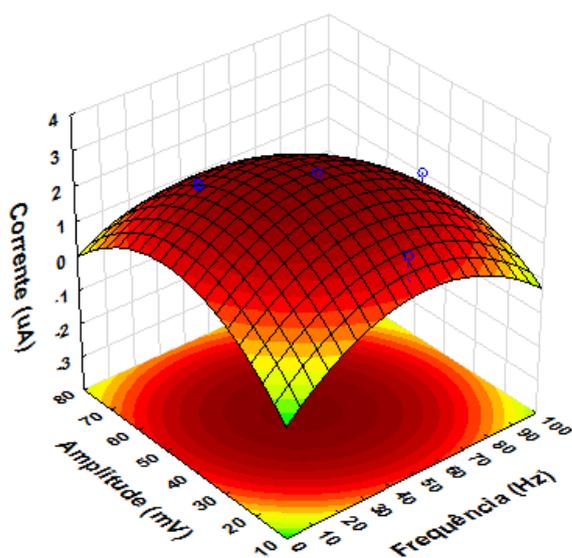
A superfície de resposta gerada a partir do delineamento confere aos resultados do experimento robustez e resistência contra impactos de condições não ideais como erros aleatórios e pontos influentes. Além disso, possibilita a modelagem de relações entre variável resposta e fatores de forma econômica e com simplicidade analítica (Mendonça, 2012).

A seguir, têm-se as superfícies de respostas com o mapeamento das regiões do ótimo para as variáveis em estudo. A Figura 10 mostra o comportamento entre as variáveis amplitude e frequência com a resposta, sinal de corrente. Foi possível constatar que os valores que maximizam o sinal de corrente ocorreram para a faixa de amplitude de 40mV a 50mV na frequência de 50Hz.

A Figura 11 apresenta o incremento do potencial de varredura com a frequência em função da corrente. Respectivamente, valores de máximo das variáveis foram 8mV para incremento de varredura e 50 a 60Hz para frequência.

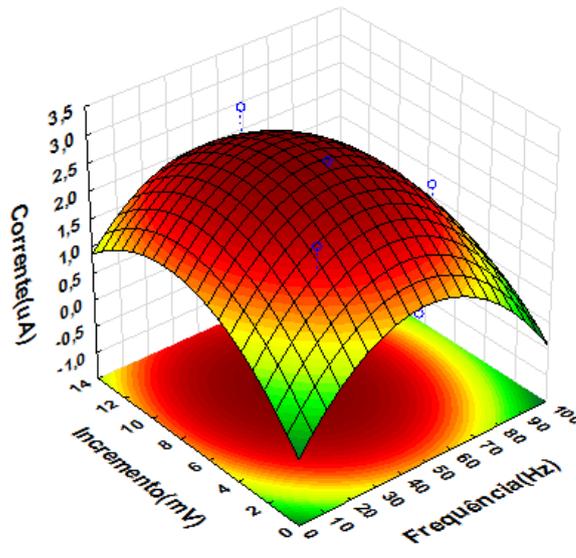
Na Figura 12 tem-se a relação entre incremento de varredura e amplitude em função da corrente de pico. Respectivamente, os melhores valores das variáveis foram de 8mV para incremento de varredura e 40 a 50mV para amplitude. A Tabela 7 apresenta o valores de ótimo para as variáveis em estudo.

Figura 10 - Superfície de resposta Amplitude vs Frequência.

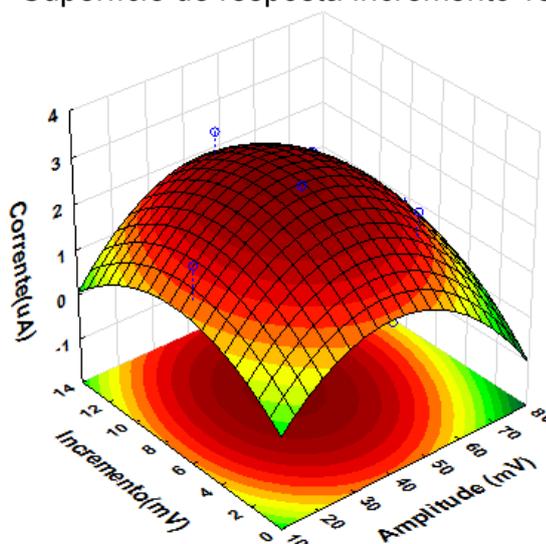


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Figura 11 - Superfície de resposta Incremento vs Frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Figura 12 - Superfície de resposta Incremento vs Amplitude.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Tabela 6 - Valores otimizados de cada variável.

(f)	(a)	(ΔEs)
55 Hz	43 mV	5 mV

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A otimização de parâmetros de processos experimentais contribui para a diminuição dos custos e tempos operacionais ao reduzir a extensa quantidade de ensaios realizados com cada variável. Dessa forma, tem-se uma maximização da qualidade, rendimento e produtividade aliados à segurança e robustez (Rodrigues; lemma, 2009). Portanto, ao otimizar os parâmetros da VOQ é possível, em tempo e custo relativamente menores, explorar a eficiência da técnica e garantir sua elevada performance analítica sem comprometer a qualidade dos resultados.

A Equação 4 representa a modelagem do sistema com onde X_1 é frequência, X_2 , amplitude e X_3 , incremento de varredura.

$$I_p (\mu A) = 3,05 + 0,19 \cdot X_1 + 0,31 \cdot X_2 + 1,15 \cdot X_3 + 1,53 \cdot 10^{-4} \cdot (X_1)^2 + 2,25 \cdot 10^{-4} \cdot (X_2)^2 + 1,95 \cdot 10^{-2} \cdot (X_3)^2 + 9,45 \cdot 10^{-4} \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,72 \cdot 10^{-3} \cdot X_1 \cdot X_3 + 1,02 \cdot 10^{-4} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (4)$$

O ajuste do modelo pelo software com dados experimentais das variáveis nos pontos de ótimo retorna um valor de R^2 de 0,9874, indicando que o modelo matemático obtido pela Equação 4 representa 98,74% dos dados experimentais

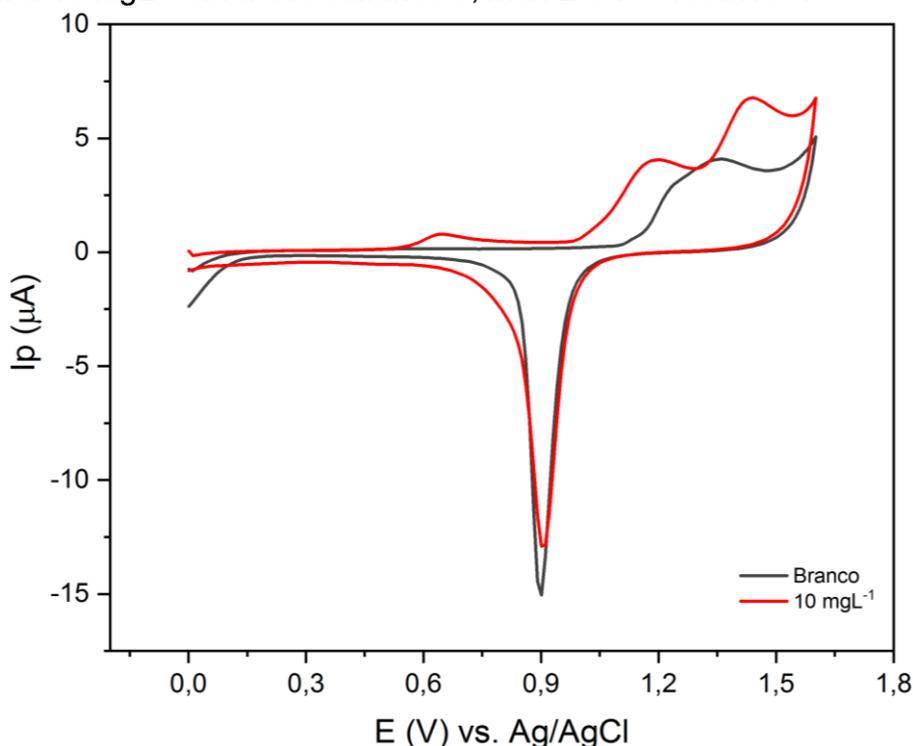
obtidos. Os tratamentos estatísticos consideram boa aproximação entre os dados para um ajuste de até 90% como explica Neto *et al.* (2013).

Ao analisar a Equação 4 pode-se averiguar que quanto maior o incremento de varredura (X_3), maior será o sinal de corrente. Comparando com a frequência (X_1), o incremento de varredura é em torno de seis vezes mais relevante com nível de confiança de 95%.

6.1.1 Atividade eletroquímica do imidacloprido

A Figura 13 apresenta o perfil voltamétrico do eletrodo de Au usado no presente trabalho. Autores como Angnes *et al.* (2000), Campuzano *et al.*, (2006) e Foguel *et al.*, (2009) apresentaram perfis semelhantes ao nosso. Dois picos são observados na região aproximada de 1,25V e 0,9V os quais são atribuídos à formação e redução de óxidos de ouro, respectivamente. Um voltamograma aferido em solução de imidacloprido a 10mgL^{-1} foi sobreposto ao gráfico do perfil voltamétrico demonstrando e comprovando a eletroatividade do analito.

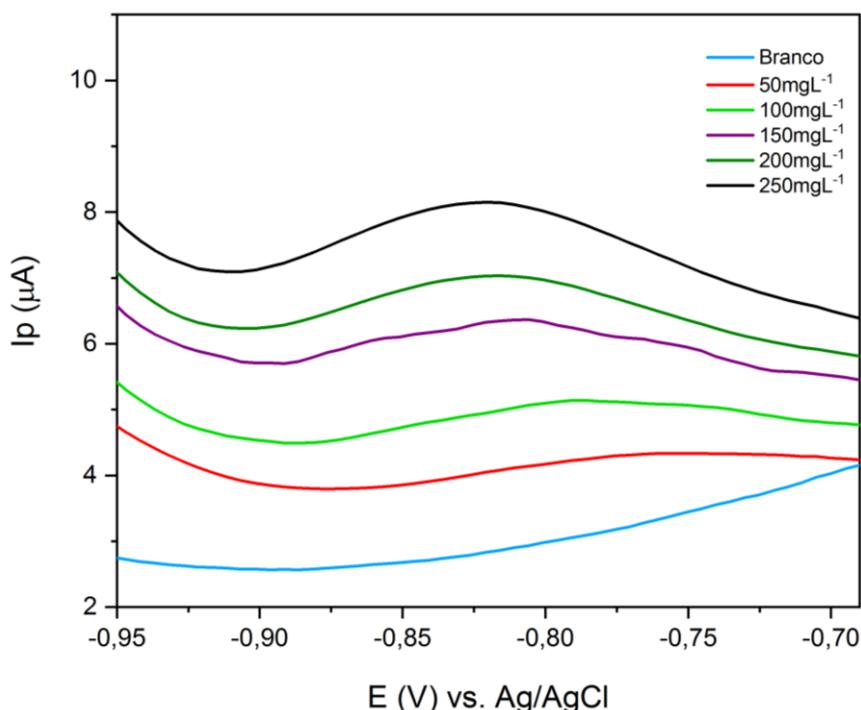
Figura 13 - Perfil eletroquímico do eletrodo de Au e voltamograma cíclico em solução de IMI a 10mgL^{-1} em ácido sulfúrico $0,1\text{mol L}^{-1}$. $v = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

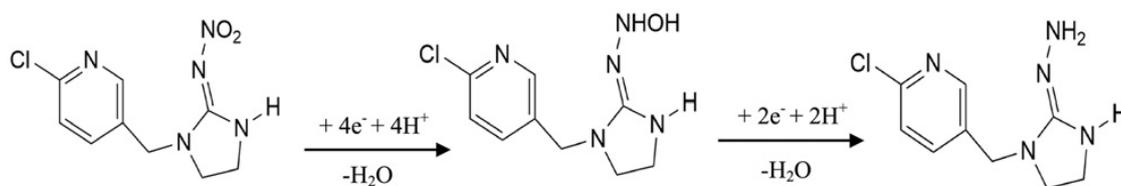
Na Figura 14 é possível vislumbrar picos de redução (E_p) do imidacloprido na região entre $-0,85\text{V}$ e $-0,80\text{V}$ em soluções com concentrações gradativas. Em concentrações baixas observa-se picos mais alargados e menos nítidos que em concentrações maiores além de sutil deslocamento do E_p . Foi utilizado como eletrólito suporte o tampão Fosfato Salino a pH 6,0. A escolha desse eletrólito suporte e esse valor de pH encontra respaldo no trabalho de Bruzaca *et al.* (2021) onde 4 diferentes eletrólitos foram testados em uma janela pH de 1-12. Em concentrações menores que as apresentadas ($< 50\text{mgL}^{-1}$) o eletrodo de Au não foi capaz de emitir pico de atividade eletroquímica por VC e por VOQ.

Figura 14 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI ($50, 100, 150, 200$ e 250mgL^{-1}) em Tampão PBS Salino $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0). $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O pico de redução do imidacloprido corresponde à redução irreversível do grupo nitro em hidroxilamina. Em uma segunda etapa a hidroxilamina também pode sofrer redução resultando em derivados de amina (Figura 15) (Silva, 2023). Dessa forma é comum encontrar dois picos de redução em potenciais próximos (Majidi; Ghaderi, 2017; Kaewket; Ngamchuea, 2023).

Figura 15 - Etapas de redução do IMI

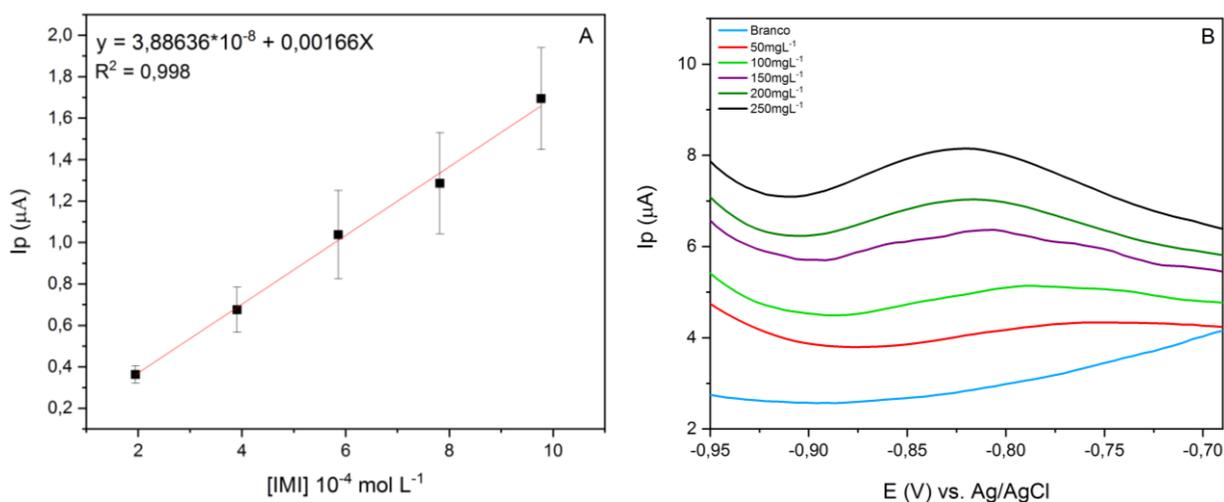
Fonte: Majidi; Ghaderi, 2017

A faixa de potencial de pico encontrada nesse setup experimental está condizente com os potenciais encontrados por vários outros autores que exploraram a redução do imidacloprido com diferentes eletrodos. Silva (2023) encontrou um pico de redução do imidacloprido em -0,9 V com eletrodo sólido de amálgama de prata (AgSAE). Outros trabalhos como os realizados por Urbanová *et al.* (2017), Oliveira *et al.* (2018) e Paiva *et al.* (2018) encontraram picos de redução da referida substância em potenciais catódicos de -0,95V, -0,95V e -0,98V, respectivamente. Tais trabalhos implantaram modificações químicas na superfície dos eletrodos os quais, em grande maioria, são de carbono vítreo ou de pasta de carbono. Até a presente data não há trabalhos com eletrodo de Au para quantificação de imidacloprido.

6.1.2 Curva analítica empregando padrões do imidacloprido na região catódica

Conforme apresentado anteriormente na Figura 14, é possível observar aumento gradativo das I_p conforme aumento nas concentrações das soluções com imidacloprido. A Figura 16 apresenta a correlação entre as respostas analíticas e as concentração do analito na faixa de 50 a 250mgL⁻¹. O coeficiente de determinação (R^2) teve valor de 0,998. A equação da reta é dada por $y = a + b \cdot x$, onde I_p (μA) = $3,88636 \cdot 10^{-8} + 0,00166 \cdot C_{\text{IMIDACLOPRIDO}}$.

Figura 16 - A) Relação da I_p com concentração de IMI (50, 100, 150, 200 e 250 mgL^{-1}). $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$. B) Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (50, 100, 150, 200 e 250 mgL^{-1}) em Tampão PBS Salino 0,1 mol L^{-1} (pH 6,0). $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

6.1.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O método proposto com eletrodo de Au por meio de VOQ apresentou LOD de $2,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e LOQ de $6,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Trabalhos como o de Haritha *et al.* (2022), Kaewket e Ngamchuea (2023) e Oliveira Fernandes *et al.* (2024) encontraram limites de detecção de $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, $2,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 1). Esses autores empregaram modificações químicas na superfície dos eletrodos para alcançar melhores níveis de quantificação e amplificar a seletividade.

6.2 EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE Au NA REGIÃO ANÓDICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO IMIDACLOPRIDO

O intuito da realização de ensaios na região anódica com outro eletrólito suporte (H_2SO_4) foi o de alcançar limites de detecção e quantificação menores que os *a priori* encontrados ($2,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) na região catódica e tampão PBS Salino. Para aplicações ambientais e fins comerciais

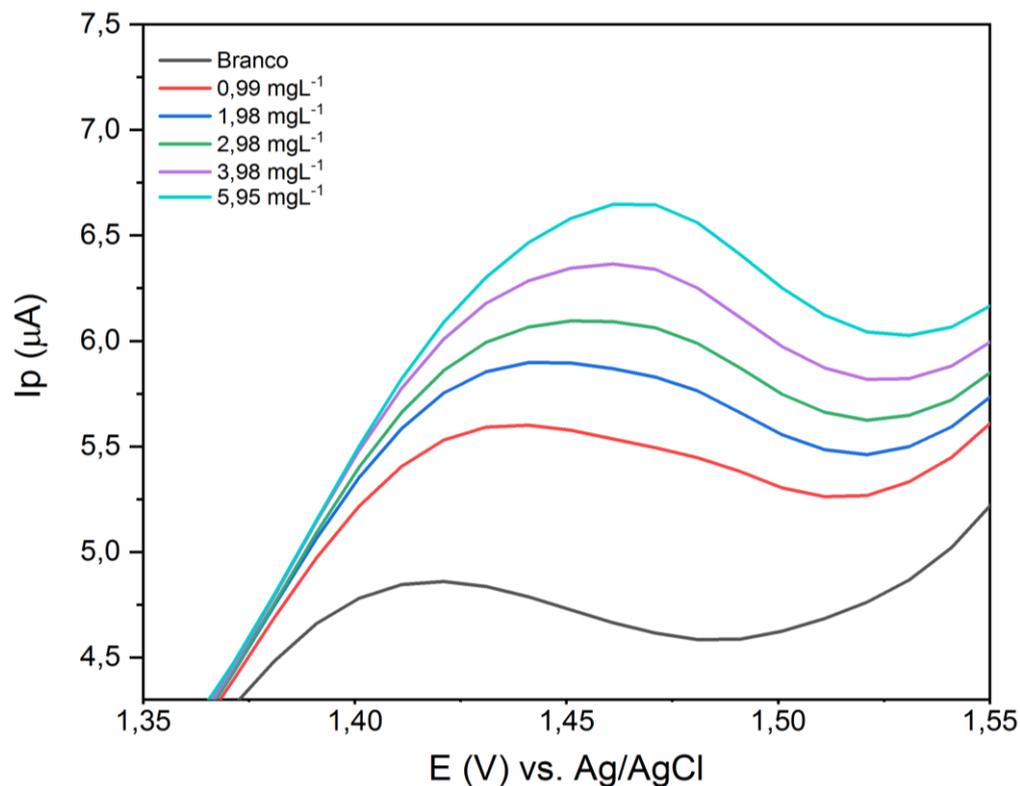
é relevante que o sensor tenha baixo LOQ sendo, portanto, eficiente na quantificação de imidacloprido em recursos hídricos naturais. O imidacloprido suscita preocupações ambientais e de saúde pública em virtude de seus potenciais riscos provocados ao ambiente e seres humanos (INPEA, 2017; Merga e Brink, 2021; Martienéz *et al.*, 2019).

6.2.1 Região anódica por Voltametria Cíclica

Na Figura 17 é possível observar picos de oxidação (E_p) do imidacloprido na região entre 1,43V e 1,46V em soluções com concentrações gradativas. Conforme apresentado no trabalho de Elbaz *et al.* (2022) em que a oxidação do imidacloprido é explorada, o E_p encontrado foi em torno de 1,12V. A maioria dos trabalhos explorou a redução do imidacloprido (Papp *et al.*, 2009; Lei *et al.*, 2013; Oliveira; Bettio; Pereira, 2018; Nasr-Esfahani; Ensaf; Rezaei, 2019; Zhao *et al.*, 2020; Johnson *et al.*, 2021; Haritha *et al.*, 2022; Silvia, 2023; Oliveira Fernandes *et al.*, 2024).

Em concentrações na faixa de 0,99 e 1,98mgL⁻¹ observam-se picos mais alargados e menos nítidos que em concentrações maiores (3,98 e 5,95 mgL⁻¹) além de sutil deslocamento do E_p . Entre as possíveis causas do referido deslocamento destacam-se a dimerização eletroquímica do imidacloprido ou os processos de saturação/passivação gerados pela adsorção de compostos passivantes na superfície do eletrodo de trabalho (Barek, 2021). Foi utilizado como eletrólito suporte solução de H₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹.

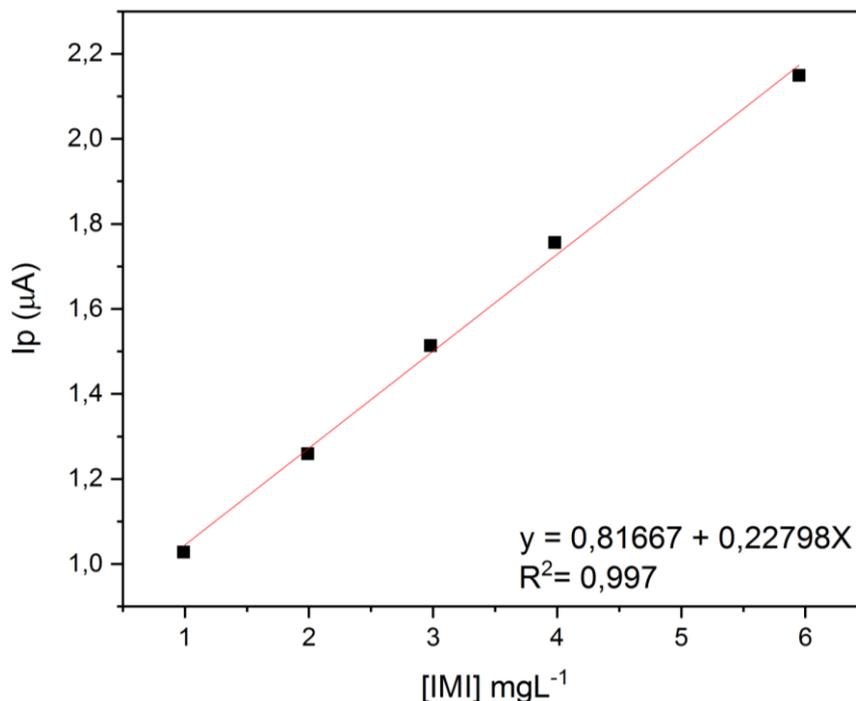
Figura 17- Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI (0,99; 1,99; 2,98; 3,98; e 5,96 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1mol L⁻¹. $v = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 18 apresenta a correlação entre as respostas analíticas e as concentrações do analito na faixa de 0,99 a 5,95 mgL⁻¹. O coeficiente de determinação (R^2) teve valor de 0,997. A equação da reta é dada por $y = a + b \cdot x$, onde $I_p (\mu\text{A}) = 0,81667 + 0,22798 \cdot C_{\text{IMIDACLOPRIDO}}$.

Figura 18 - Relação da I_p com concentração de IMI (0,99; 1,99; 2,98; 3,98 e 5,96 mgL^{-1}). $v = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

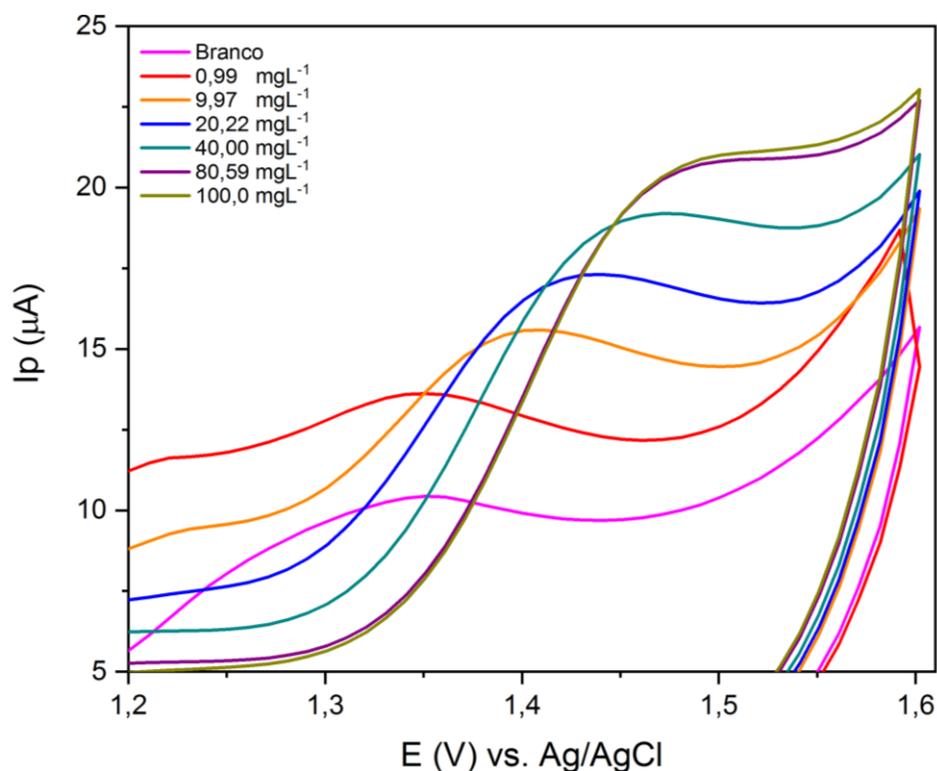
O método proposto com Eau por meio de VC apresentou LOD de $1,49 \cdot 10^{-11}$ mol L^{-1} e LOQ de $4,96 \cdot 10^{-11}$ mol L^{-1} .

A Figura 19 expressa voltamogramas cíclicos com gradiente de concentração para soluções confeccionadas com o padrão puro de imidacloprido (99% - Sigma Aldrich®). Percebe-se um comportamento de deslocamento de pico mais pronunciado do que os vistos nas Figuras 14 e 17. Portanto, tal comportamento provavelmente advém das condições de uso do eletrodo e não dos interferentes presentes no produto comercial.

Os múltiplos usos do eletrodo de Au (não descartável) podem ter afetado a superfície do eletrodo resultando no deslocamento do E_p . Esse deslocamento é resultado da diminuição da taxa de reação do eletrodo devido a passivação/deposição de compostos em sua superfície. Como resultado, além da alteração do E_p ou potencial de meia-onda, há uma diminuição da corrente de pico. Em reações anódicas o deslocamento tende para potenciais mais positivos, enquanto em reações catódicas, para potenciais mais negativos (Barek, 2021). Para uma constatação precisa sobre a causa desses deslocamentos seria adequado o uso da espectroscopia de impedância eletroquímica com a qual se tem uma

caracterização do sistema e uma elucidação dos processos eletroquímicos envolvidos.

Figura 19 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Padrão IMI. $\nu = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A seguir, estão demonstrados os ensaios realizados por VOQ para explorar o comportamento do eletrodo de Au e verificar a permanência, ou não, desses deslocamentos de pico e definir qual técnica eletroquímica é mais eficiente para uso com amostras reais.

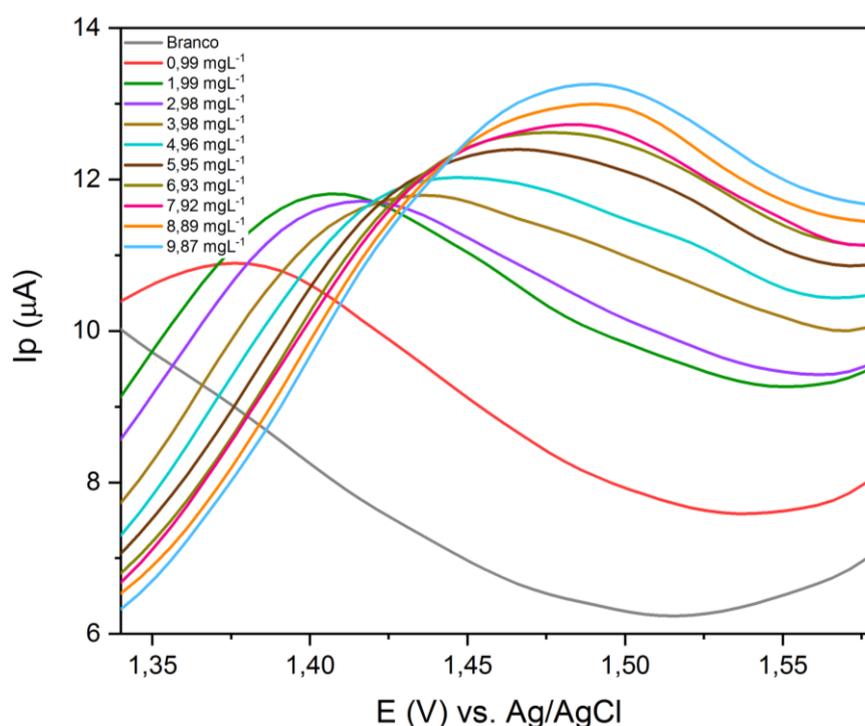
6.2.2 Região anódica por Voltametria de Onda Quadrada

Conforme apresentado na Figura 20 os picos se deslocaram para potenciais mais positivos, à medida que as concentrações aumentaram, e houve sobreposição de curvas entre os voltamogramas de 1,99 e 2,98 mgL⁻¹ e 6,93 e 7,92mgL⁻¹. Comparando com o trabalho de Elbaz *et al.* (2022), que encontrou Ep em torno de

1,12V, houve um deslocamento de pico em 22% a 33%, da menor ($0,99 \text{ mgL}^{-1}$) para a maior concentração ($9,87 \text{ mgL}^{-1}$).

Contudo, o eletrodo foi capaz de emitir picos de corrente progressivos revelando ser capaz de distinguir diferenças nas concentrações ($0,99$ a $9,87 \text{ mgL}^{-1}$). Tais desvios nos E_p podem ser resultado da reutilização intensa do eletrodo nesse e em trabalhos pregressos. Lee *et al.* (2023) cita que medições repetitivas com o eletrodo de ouro podem comprometer sua superfície. Dessa forma, o reuso do mesmo é comprometido resultado da saturação de sua superfície pelo analito.

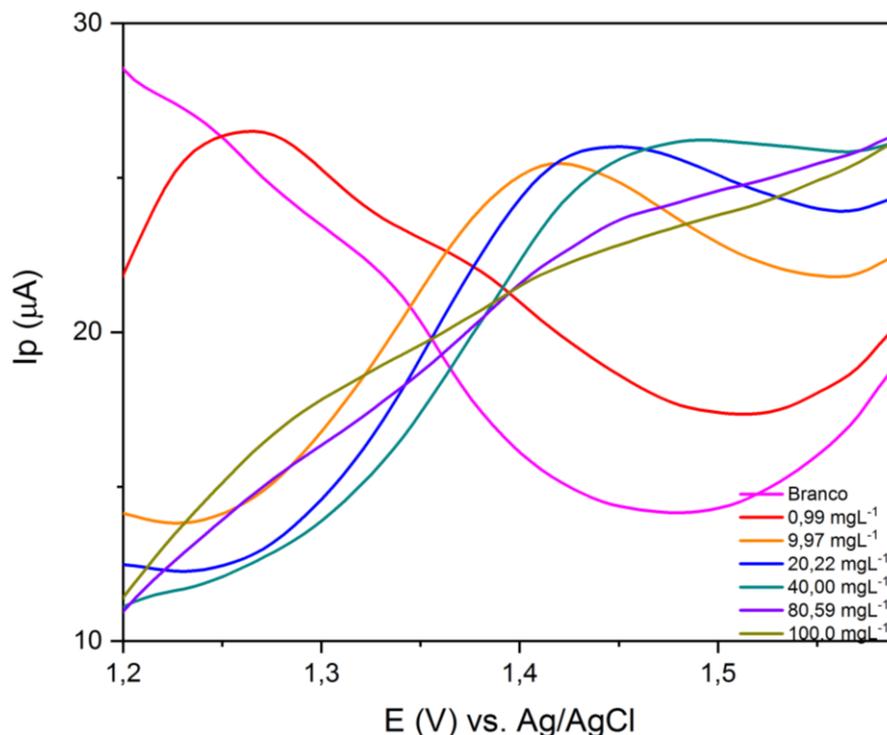
Figura 20 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI ($0,99$; $1,99$; $2,98$; $3,98$; $4,96$; $5,96$; $6,93$; $7,92$; $8,89$ e $9,87 \text{ mgL}^{-1}$) em ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $f = 55 \text{ Hz}$, $a = 43 \text{ mV}$, $E_{\Delta s} = 5 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 21 expressa os voltamogramas de onda quadrada com gradiente de concentração para soluções confeccionadas com o padrão puro de imidacloprido. Percebe-se o mesmo comportamento de deslocamento de pico visto nas Figuras 18 e 19. Os voltamogramas das concentrações $80,59 \text{ mgL}^{-1}$ e 100 mgL^{-1} não apresentaram picos evidentes.

Figura 21 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Padrão IMI. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{Mv}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

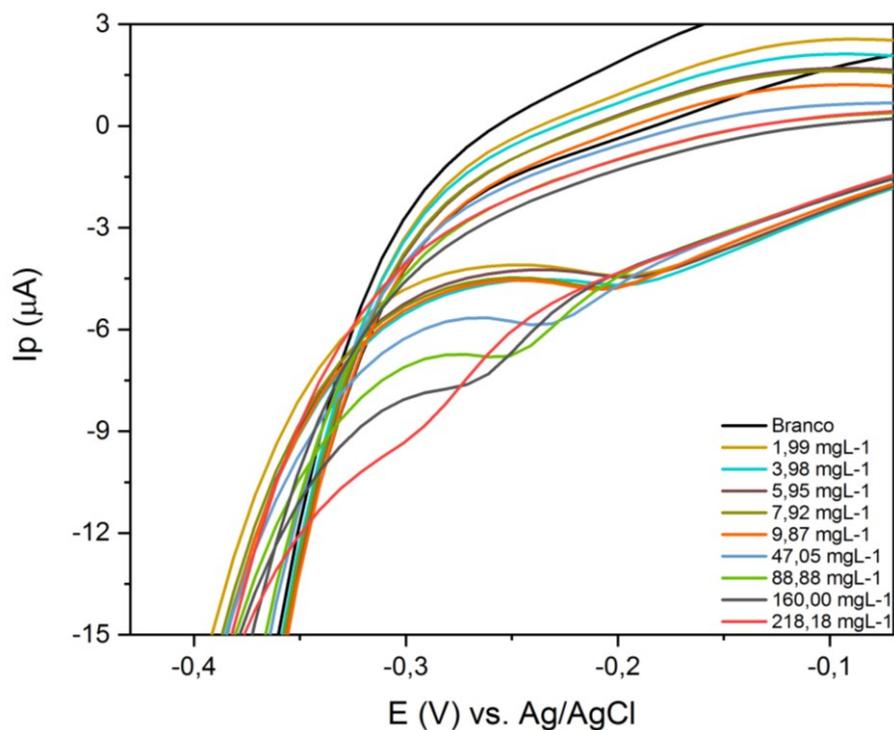
A seguir, serão apresentados testes realizados com o eletrodo de Au na região catódica com outro eletrólito suporte (H₂SO₄). O objetivo foi explorar o comportamento do analito alvo em diferentes *setups* experimentais e concluir, assim, qual demonstrou ser o mais eficiente.

6.3 EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE Au NA REGIÃO CATÓDICA PARA QUANTIFICAÇÃO DO IMIDACLOPRIDO

6.3.1 Região catódica por Voltametria Cíclica

A Figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos com gradiente de concentração (1,99; 3,98; 5,95; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88; 160,0 e 218,18 mgL⁻¹). Nota-se, além de um deslocamento de pico também exibido nos gráficos (19, 20 e 21), uma sobreposição de picos das concentrações de 1,99 mgL⁻¹ a 9,87 mgL⁻¹ e um alargamento do pico referente à concentração de 218,18 mgL⁻¹.

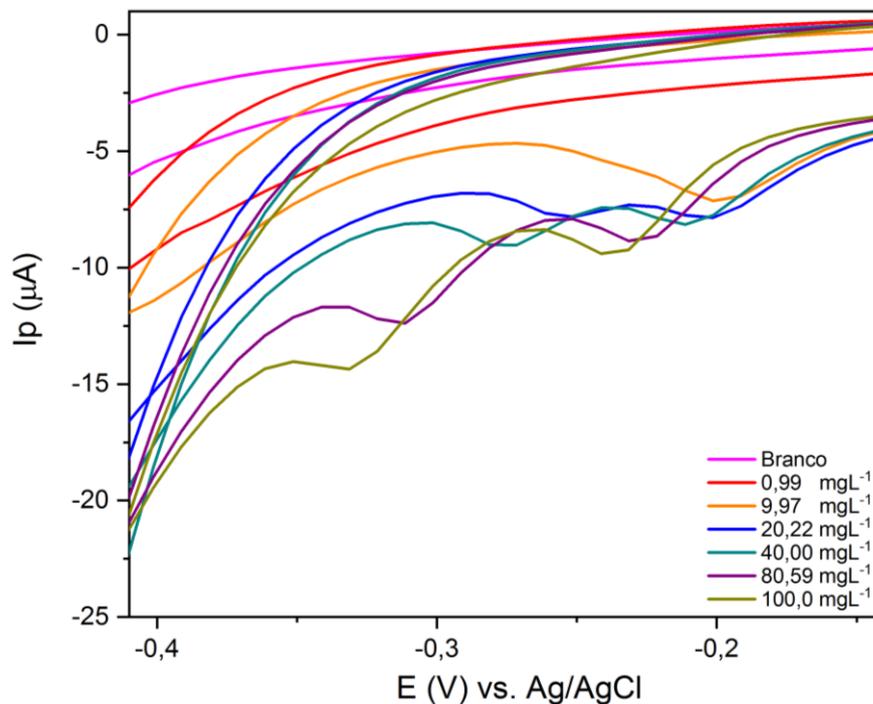
Figura 22 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de concentração de IMI (1,99; 3,98; 5,95; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88; 160,0 e 218,18 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1mol L⁻¹. $v = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 23 expressa voltamogramas cíclicos com gradiente de concentração para soluções preparadas (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL⁻¹) com o padrão de imidacloprido.

Figura 23 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC com gradiente de concentração de IMI (0,99; 9,97; 20,22; 40,0; 80,59 e 100,0 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1mol L⁻¹. Padrão IMI. $v = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

É possível notar dois picos de redução em voltamogramas a partir da concentração de 20,22 mgL⁻¹. À medida que a concentração aumentou esses picos se distanciaram um do outro e se deslocaram para potenciais mais negativos. Majidi e Ghaderi (2017) e Kaewket e Ngamchuea (2023) também encontraram dois picos de redução em potenciais negativos utilizando eletrodos quimicamente modificados. Não foram encontrados dois picos de redução quando utilizado o produto comercial (Figura 22).

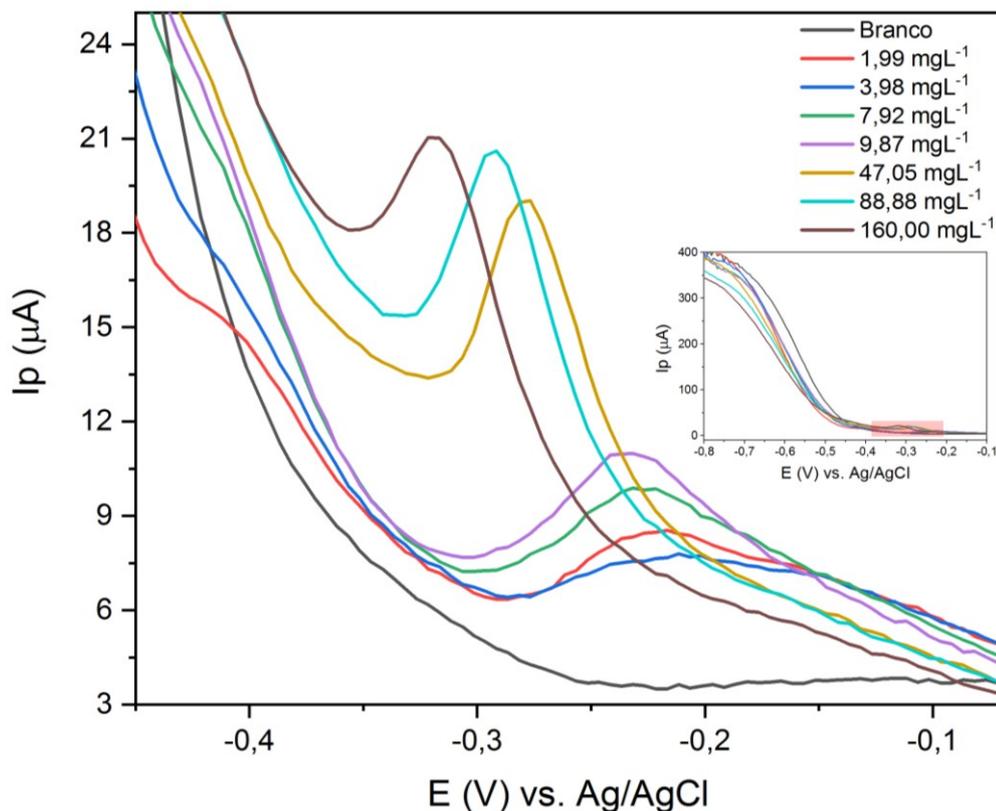
A seguir, estão demonstrados os ensaios realizados por VOQ para explorar o comportamento do eletrodo de Au e verificar a permanência, ou não, desses deslocamentos de pico e definir qual técnica eletroquímica é mais eficiente para uso com amostras reais.

6.3.2 Região catódica por Voltametria de Onda Quadrada

Na Figura 24 é possível ver o mesmo deslocamento de pico visto nos gráficos anteriores além do alargamento de pico em concentrações mais baixas. Contudo, nessas condições os picos se mostraram mais pronunciados e evidentes. O aumento progressivo dos E_p em função do aumento da concentração também foi exibido, revelando ser capaz de distinguir diferenças nas concentrações.

Com base na literatura, o imidacloprido apresentou E_p na faixa de -1,24V a -0,83V em diferentes eletrodos de trabalho (Papp *et al.*, 2009; Lei *et al.*, 2013; Oliveira; Bettio; Pereira, 2018; Nasr-Esfahani; Ensafi; Rezaei, 2019; Zhao *et al.*, 2020; Johnson *et al.*, 2021; Haritha *et al.*, 2022; Silvia, 2023; Oliveira Fernandes *et al.*, 2024). Embora o eletrodo de Au tenha apresentado E_p condizente com essa faixa nas condições apresentadas na Figura 14 (PBS Salino / pH= 6,0 / 55Hz, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta_s = 5\text{mV}$), nas condições da Figura 23 (H_2SO_4 0,1M / 55Hz, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta_s = 5\text{mV}$) o E_p teve valor médio de -0,24V, 76,4% menos negativo que a médiados trabalhos encontrados.

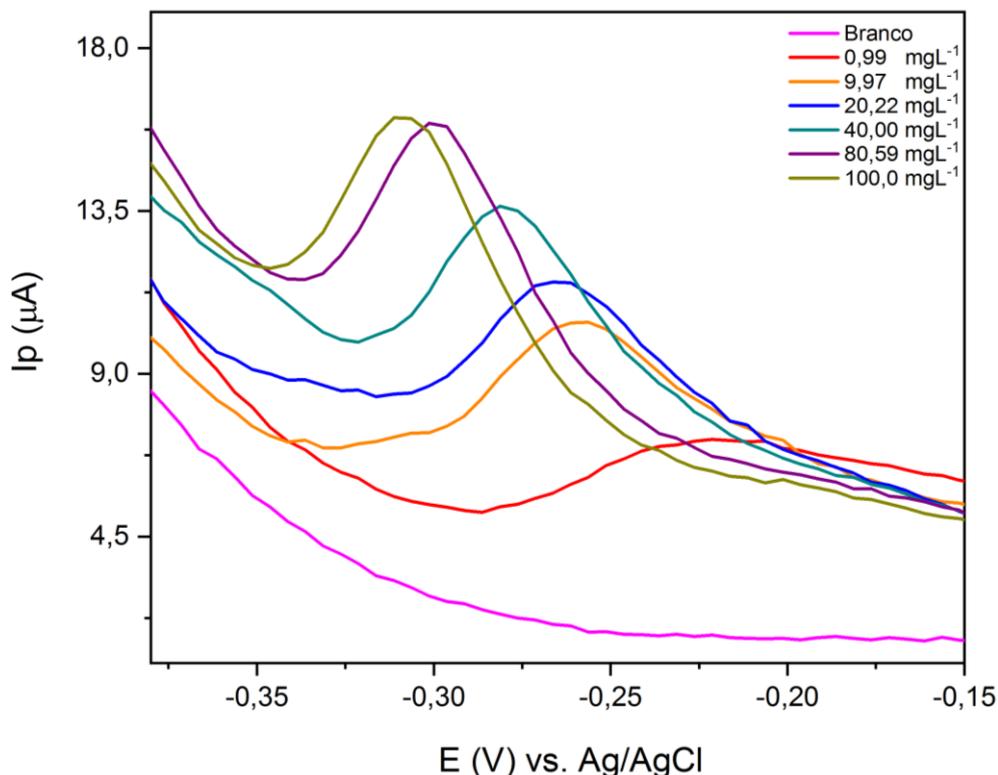
Figura 24 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (1,99; 3,98; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88 e 160,0 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 25 apresenta voltamogramas com gradiente de concentração para soluções confeccionadas com o padrão puro de imidacloprido. Apesar do deslocamento de pico e alargamento em concentrações mais baixas o eletrodo de Au conseguiu distinguir a diferença entre as concentrações.

Figura 25 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ com gradiente de concentração de IMI (1,99; 3,98; 7,92; 9,87; 47,05; 88,88 e 160,0 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹. Padrão IMI. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{Mv}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$



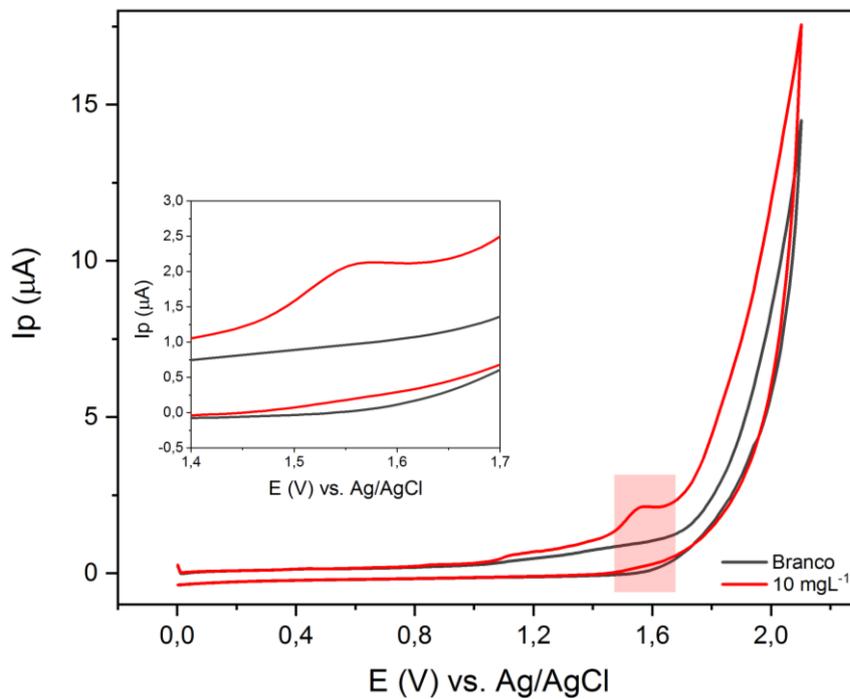
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Buscando explorar mais possibilidades para quantificação do imidacloprido e esquivar do impasse encontrado com o eletrodo de Au referente aos deslocamentos de pico (Figuras 19 a 25), fizemos testes com eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), cujos resultados estão apresentados a seguir.

6.4 EXPLORAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE DDB PARA QUANTIFICAÇÃO DO IMIDACLOPRIDO

A Figura 26 apresenta o perfil voltamétrico do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) usado no presente trabalho. Autores como Suffredini *et al.* (2013), Dornellas, Nogueira e Aucélio (2014), Duarte *et al.* (2014) e Einaga (2022) apresentaram perfis semelhantes ao nosso. Um voltamograma aferido em solução de imidacloprido a 10mgL⁻¹ foi sobreposto ao gráfico do perfil voltamétrico demonstrando e comprovando a eletroatividade do analito.

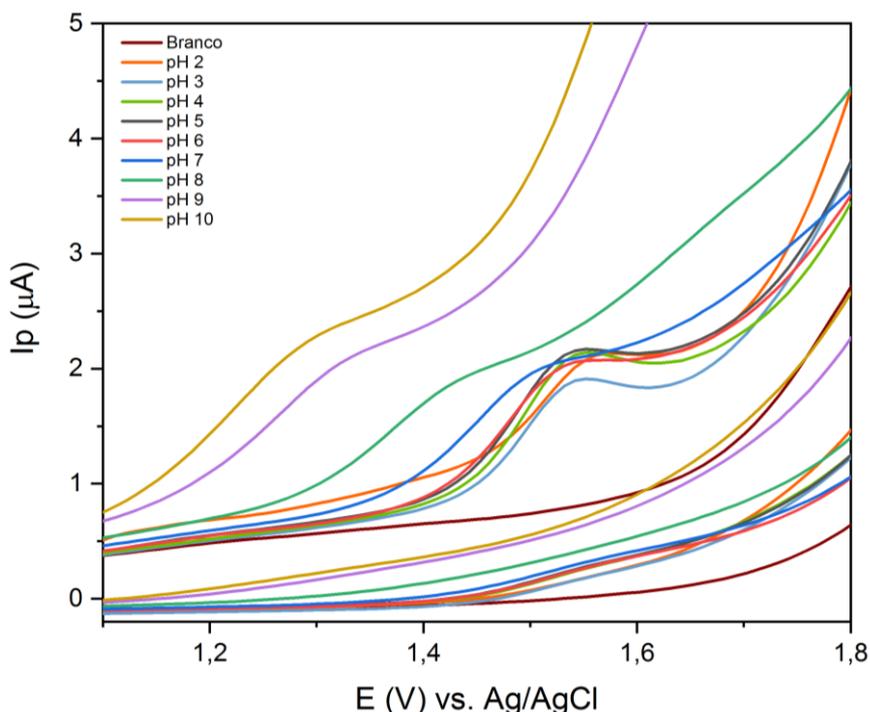
Figura 26 - Perfil eletroquímico do eletrodo de DDB e voltamograma cíclico em solução de IMI a 10 mgL^{-1} em Tampão BR ($\text{pH } 2$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 27 expressa os voltamogramas cíclicos com o eletrodo de DDB em tampão BR pH 2-10. A concentração usada foi de 10 mgL^{-1} .

Figura 27 - Resposta eletroquímica do eletrodo de DDB em VC à 10 mgL⁻¹ de IMI em Tampão BR pH 2-10. $v = 100\text{mVs}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

As respostas analíticas nos pH 7 a 10, apesar de sutil formação de pico, não apresentaram nitidez gráfica. Por outro lado, as curvas referentes aos pH de 2 a 6 apresentaram picos nítidos e evidentes. Brahim *et al.* (2016) encontrou comportamento semelhante na região catódica com o EDDB. Em seu trabalho, valores mais ácidos de pH apresentaram aumento sucessivo de I_p até alcançar pH 7, a partir do qual os valores de I_p decresceram.

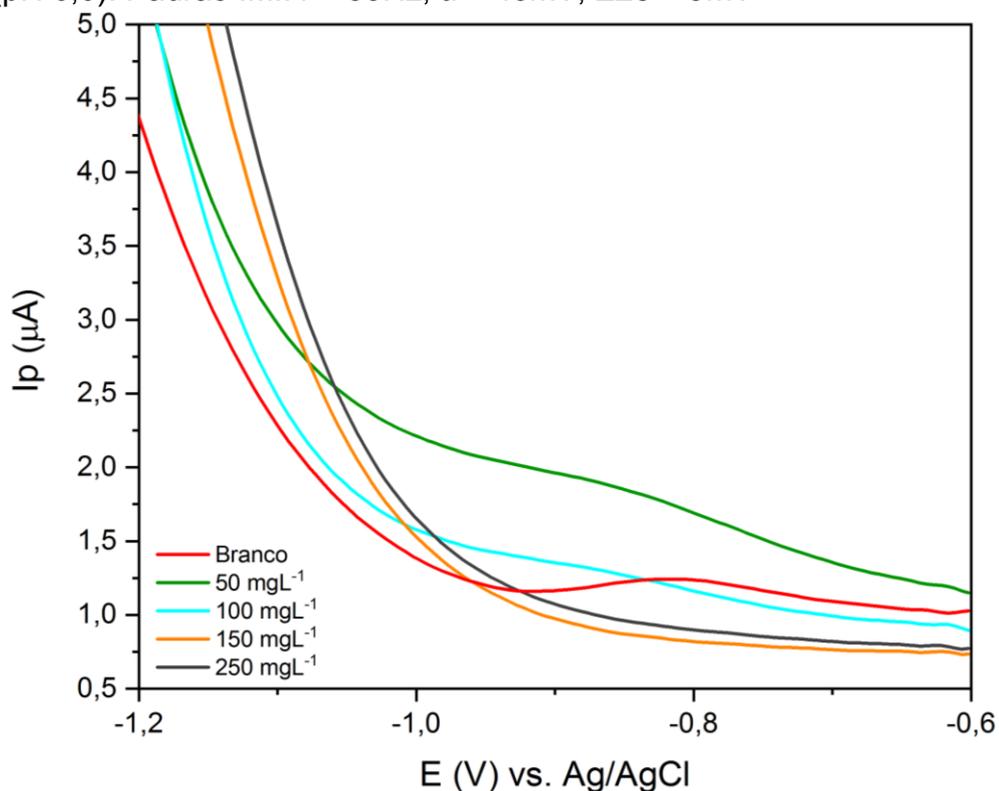
6.5 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE IMIDACLOPRIDO EM ÁGUAS NATURAIS

Após a construção da curva analítica de imidacloprido em água pura com condições otimizadas, foram realizados testes utilizando-se as amostras de águas superficiais coletadas no córrego Lanoso, em Uberaba – MG. Foram duas as condições otimizadas usadas para esses testes: VOQ em Tampão PBS Salino (pH 6,0) com $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$ e $E\Delta s = 5\text{mV}$ e VC em H_2SO_4 0,1M com $v = 100\text{mVs}^{-1}$.

Em seguida, as amostras foram submetidas a análises no espectro UV-Vis para comparação dos resultados do sensor eletroquímico com uma técnica instrumental rotineiramente empregada nesse tipo de análise.

A Figura 28 demonstra os voltamogramas obtidos com amostras reais com adição de padrão na faixa de 50 a 250 mgL⁻¹ com VOQ em Tampão PBS Salino (pH 6,0) sendo $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$ e $E\Delta s = 5\text{mV}$.

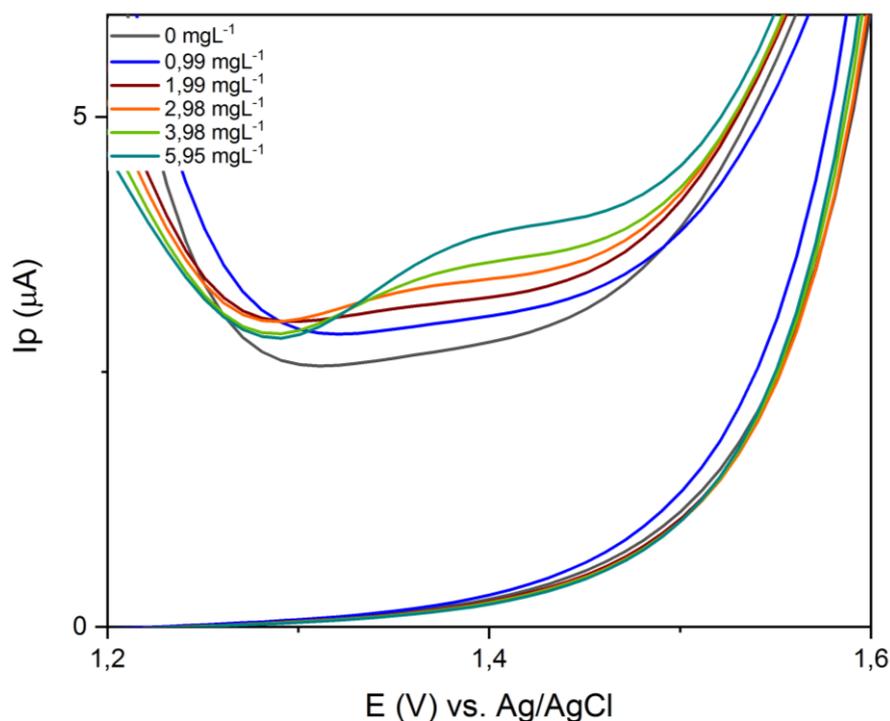
Figura 28 - Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VOQ em amostras naturais com gradiente de concentração de IMI (50, 100, 150 e 250 mgL⁻¹) em Tampão PBS Salino (pH 6,0). Padrão IMI. $f = 55\text{Hz}$, $a = 43\text{mV}$, $E\Delta s = 5\text{mV}$



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Percebe-se que não houve progressão de pico à medida que as concentrações aumentaram, conforme obtido com água pura (Figura 14). A concentração de 50 mgL⁻¹ apresentou uma resposta de corrente, contudo sem nitidez de pico (I_p). Dessa forma, prosseguimos os ensaios com amostras naturais com voltametria cíclica em $\text{H}_2\text{SO}_4(0,1\text{mol L}^{-1})$ com $v = 100\text{mVs}^{-1}$. A razão pela escolha dessa condição experimental se deve ao fato de termos conseguido voltamogramas com pouca variação de E_p em água pura, conforme Figura 16.

Figura 29 -Resposta eletroquímica do eletrodo de Au em VC em amostras naturais com gradiente de concentração de IMI (0,99; 1,99; 2,98; 3,98 e 5,95 mgL⁻¹) em ácido sulfúrico 0,1mol L⁻¹. Padrão IMI.v = 100mVs⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

A Figura 29 apresenta os voltamogramas cíclicos em H₂SO₄ 0,1mol L⁻¹ e v = 100mVs⁻¹. Em concentração de 0,99 mgL⁻¹ o pico de corrente foi de 2,95 μA, já em concentrações de 5,95mgL⁻¹ o pico aumentou 1,32 vezes (3,91μA), com isso, observa-se que o eletrodo de Au é capaz de detectar imidacloprido em amostras reais nessas condições otimizadas.

6.3 COMPARAÇÃO COM O MÉTODO ESPECTROSCÓPICO

A Tabela 7 apresenta a comparações dos valores obtidos através do método espectrométrico e de voltametria cíclica com amostras reais.

Tabela 7- Comparação dos resultados obtidos para amostras naturais de água.

Concentração adicionada (mgL ⁻¹)	Concentração média encontrada por espectro UV-Vis (mgL ⁻¹)	Concentração média encontrada por VC (mgL ⁻¹)
0	0,03	0,02
0,99	0,91	1,21
1,99	2,07	2,04
2,98	3,03	3,05
3,98	3,78	3,81
5,95	6,03	5,97

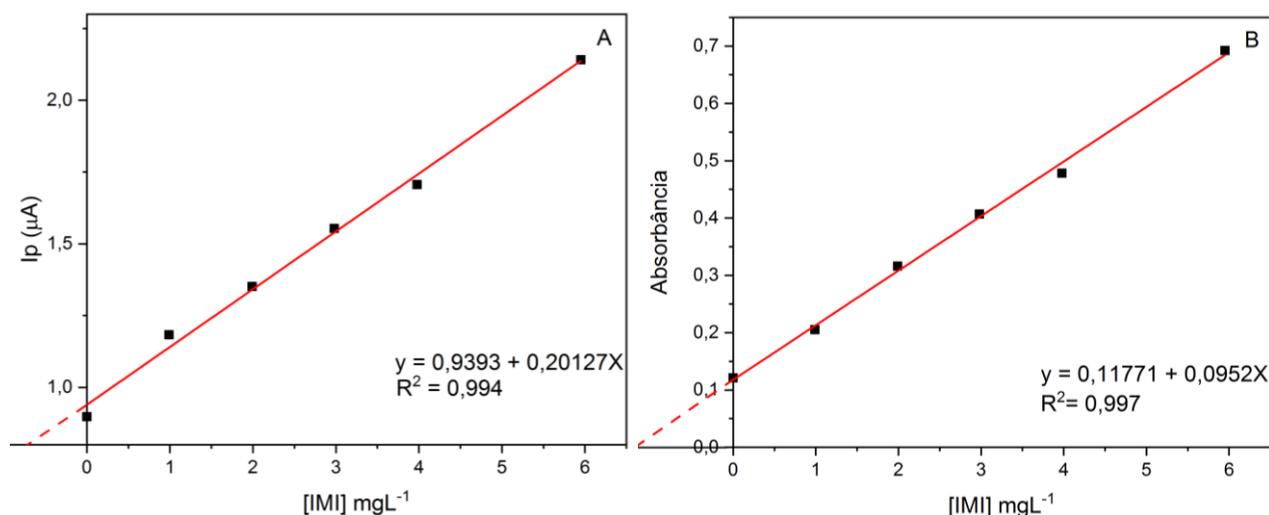
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Foram detectados valores de resposta em ambos os métodos nas amostras de águas naturais mostrando que havia contaminação por imidacloprido. As demais amostras em que houve adição do padrão de imidacloprido também responderam, com uma pequena variação.

Foi realizado teste *t* com os valores obtidos em ambos os métodos para duas amostras ao nível de confiança de 95%. Encontrou-se valor-p de 0,072, ou seja, maior que o nível de significância estabelecido ($\alpha = 0,05$). Dessa forma, há evidências estatísticas para assumir a hipótese de que não houve diferença significativa entre os métodos.

A Figura 30 apresenta as curvas de calibração de amostras reais com adição de padrão na concentração de 0,0 a 5,95 mgL⁻¹. A análise no espectrofotômetro retornou um R² de 0,997 e no método eletroquímico proposto com EAu um R² de 0,994.

Figura 30 - Curva analítica obtida para imidacloprido em amostras naturais em: A) VC $v = 100\text{mVs}^{-1}$ e B) Espectro UV-Vis, $\lambda = 270\text{ nm}$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O teste de recuperação é uma das formas existentes de verificar a exatidão do método analítico (Brito *et al.*, 2003). Os valores de recuperação para o imidacloprido em ambas as técnicas são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Recuperação total de imidacloprido em águas naturais.

Método analítico	% de recuperação
Espectro UV-Vis	99,74
VC	98,94

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

Os valores obtidos no teste de recuperação foram submetidos ao teste *t* para duas amostras ao nível de confiança de 95%. Encontrou-se valor-p de 0,083, ou seja, maior que o nível de significância estabelecido ($\alpha = 0,05$). Dessa forma, há evidências estatísticas para assumir a hipótese de que não houve diferença significativa entre os métodos.

A Tabela 9 apresenta os LOD e as técnicas eletroquímicas empregadas na detecção de imidacloprido empregando diversos tipos de eletrodos de trabalho. Com base nessa comparação, tem-se que o método proposto no presente trabalho possui o menor limite comparado de detecção para o inseticida em estudo.

Tabela 9 - Comparação do método proposto para determinação de imidacloprido.

Eletrodo de trabalho	Técnica	LOD	Referência
E Au	VC	$1,49 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$	Presente estudo
TCP-CPE	DPV	$2,03 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Papp <i>et al.</i> , 2009
PCz/CRGO/GCE	DPV	$1,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Lei <i>et al.</i> , 2013
BDD	SWV	$8,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Brahim <i>et al.</i> , 2016
AgNDs/GNs/GCE	DPV	$8,14 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Majidi; Ghaderi, 2017
GO/GCE	SWV	$7,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Urbanová <i>et al.</i> , 2017
PGCE (pretreatedelectrode)	SWV	$1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Brahim <i>et al.</i> , 2018
rGO/ β -CD/GCE	SWV	$8,92 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Oliveira; Bettio; Pereira, 2018
GCE/MWCNT-f	CV	$4,15 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Paiva <i>et al.</i> , 2018
GQDs/IL/MWCNTs/PANI/ GCE	DPV	$9,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Nasr-Esfahani; Ensafi; Rezaei, 2019
metallicsilverelectrode (MSE)	SWV	$6,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Ajermoun <i>et al.</i> , 2019
E-rGO/ α -CD/GCE	LSV	$2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Zhao <i>et al.</i> , 2020
GCE	DPV	$1,05 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Silva <i>et al.</i> , 2021
fMWCNT–Nafion [®] _{0.5%} /GCE	SWV	$3,74 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Bruzaca <i>et al.</i> , 2021
LIG (laser-inducedgraphene)	SWV	$3,84 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Johnson <i>et al.</i> , 2021
CsNP/ALS/CPE	SWV	$1,5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Elbaz <i>et al.</i> , 2022
GO/AuNPs/ β -CD/GCE	DPV	$1,33 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	Luo <i>et al.</i> , 2022
MoS ₂ /CPE	-	$1,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Haritha <i>et al.</i> , 2022
AgSAE	VOQ	$5,41 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Silva, 2023
MC/GCE (microporouscarbonscreen- printedelectrode)	DPV	$2,54 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Kaewket; Ngamchuea, 2023
PLA/CB/SiO ₂ /WO ₃	DPV	$4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Oliveira Fernandes <i>et al.</i> , 2024

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024

O ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 0,1 molL⁻¹ como eletrólito suporte demonstrou ser mais eficiente para obtenção do sinal analítico (I_p) do imidacloprido que o Tampão PBS Salino a 0,1 molL⁻¹ (pH= 6,0). O sensor demonstrou boa exatidão e foi capaz de detectar o imidacloprido em amostras naturais. Esses fatores, juntamente com seu baixo LOD, o tornam comercialmente promissor para aplicações de diagnóstico e monitoramento ambientais.

7 CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímico do inseticida imidacloprido foi estudado pela primeira vez em um eletrodo de Au sem alteração de superfície e em amostras sem pré-tratamento.

O sensor eletroquímico na região catódica empregando VOQ e Tampão PBS Salino a $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (pH= 6,0) apresentou limites de detecção e quantificação de $2,02 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ e $6,75 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, respectivamente, contudo ao analisar amostras reais não houve sinal analítico conforme obtido com água pura. O sensor na região anódica por VC e H_2SO_4 a $0,1 \text{ molL}^{-1}$ como eletrólito suporte se mostrou mais eficiente e mais sensível ao apresentar limites de detecção e quantificação de $1,49 \cdot 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$ e $4,96 \cdot 10^{-11} \text{ molL}^{-1}$, respectivamente.

O método foi submetido, então, a análises com amostras reais e comparado à espectrofotometria UV-Vis. A metodologia eletroquímica retornou um R^2 de 0,994 e 98,94% de recuperação, enquanto o método espectrofotométrico, um R^2 de 0,997 e 99,74% de recuperação. O imidacloprido foi encontrado nas amostras de águas superficiais do córrego Lanoso, técnica eletroquímica ($0,02 \text{ mgL}^{-1}$) e espectroscópica ($0,03 \text{ mgL}^{-1}$).

Dessa forma, conclui-se que o eletrodo de Au pode ser empregado para detecção de imidacloprido em águas naturais sem preparo prévio de amostra e sem alteração de sua superfície. Existe ainda a perspectiva de miniaturização do sensor para usá-lo *in situ* em monitoramentos ambientais em tempo real. A expectativa é, por meio desse trabalho e futuros outros, contribuir com o aumento do desenvolvimento de tecnologias e inovações relacionadas a sensores para fins ambientais.

O Brasil, embora grande produtor de grãos e carne, está aquém no quesito publicação de artigos e patentes relacionados a sensores/biosensores para análises ambientais. Para superar esse *status quo* é necessário promover e efetivar a conversão do conhecimento científico em produtos tecnológicos.

REFERÊNCIAS

ABDALA, V. L. **Diagnóstico hídrico do rio Uberaba-MG como subsídio para a gestão das áreas de conflito ambiental**. 2012. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012. Disponível em: <http://200.145.6.238/bitstream/handle/11449/100803/abdala_vl_dr_jabo.pdf?sequen ce=1&isAllowed=y. Acesso em: 18 ago. 2024.

ABDALA, V. L. **Zoneamento ambiental da bacia do alto curso do Rio Uberaba-MG como subsídio para gestão do recurso hídrico superficial**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geografia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/16099>. Acesso em: 18 ago. 2024.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ (ADAPAR). **Imidaclopridnortox**. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2021-07/imidaclopridnortox.pdf. Acesso em: 18 mar. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografias autorizadas (arquivos) - I13 Imidacloprido**. Brasília: ANVISA, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/ptbr/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/g-h-i/4400json-file-1/view>. Acesso em: 18 mar. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015**. Brasília: ANVISA, 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3778json-file-1>. Acesso em: 23 mai. 2022.

AJERMOUN, Nourddine *et al.* Electrochemical reduction of neonicotinoids insecticides catalysed by metallic silver: case of the detection of imidacloprid in tomato and orange juices. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. [s. l.], v. 101, n. 5, p. 585–597, 2019. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2019.1669586>. Acesso em: 01 mai. 2024.

ALVES, Lázaro Quintino *et al.* Desempenho da produção da cultura de cana-de-açúcar nos principais estados produtores. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 303-317, 2021. Disponível em: <https://seer.tupa.unesp.br/index.php/BIOENG/article/view/1033>. Acesso em: 23 mai. 2022.

ANGNES, Lúcio *et al.* Gold Electrodes from Recordable CDs. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 72, n. 21, p. 5503-5506, 2000. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac000437p>. Acesso em: 8 jul. 2024.

ARANHA, Ana; ROCHA, Luana. “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios. **Repórter Brasil**, 2019. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2019/04/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios/>. Acesso em: 26 mai. 2022.

BARBOSA, Priscila Fernanda Pereira *et al.* Voltammetric techniques for pesticides and herbicides detection – An overview. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 3418-3433, abr. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123019478?via%3Dihub>. Acesso em: 26 mai. 2022.

BAREK, Jiri. Electrode Passivation. **Encyclopedia MDPI**. 2021. Disponível em: <https://encyclopedia.pub/entry/7261>. Acesso em: 10 jul. 2024.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edwards. Planejamento e otimização de experimentos. *In*: BARROS NETO, Benício. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, Editora UNICAMP, 1996.

BRAHIM, Mabrouk Bem. Electrochemical behavior and analytical detection of Imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. **Chinese Chemical Letters**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 666-672, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1001841716000243>. Acesso em: 27 jun. 2024

BRAHIM, Bem *et al.* Determination of ultra-trace amounts of neonicotinoid insecticide imidacloprid by cyclic and square wave voltammetric methods using pretreated glassy carbon electrode. **Global NEST Journal**, [s. l.], v. 20, n. 3, p-628-636, 2018. Disponível em: https://journal.gnest.org/publication/gnest_02509. Acesso em: 01 mai. 2024.

BRAUN, Robert Denton. Chemical Analysis. **Encyclopedia Britannica**, nov. 2021. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/chemical-analysis/Electroanalysis>. Acesso em: 13 jun. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - **ANVISA**. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017.

BRITO, Natiele Mesquita *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, jan./dez. 2003. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/3173>. Acesso em: 21 jun. 2023.

BRUZACA, Evellin E. S. *et al.* Electrochemical sensor based on multi-walled

carbon nanotubes for imidacloprid determination. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 13, n. 18, p. 2124–2136, 2021. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ay/d1ay00198a>. Acesso em: 21 jun. 2023.

BUDHATHOKI, Rabin. Square wave voltammetry: Simple Theory, Advantages, Uses. **Chemist Notes**. Disponível em: <https://chemistnotes.com/physical/square-wave-voltammetry-theory/>. Acesso em: 21 jun. 2023.

CAMPUZANO, Susana *et al.* Characterization of alkanethiol-self-assembled monolayers-modified gold electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 586, n. 1, p. 112-121, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072805004572>. Acesso em: 8 jul. 2024.

CASTRO, Nicole Rennó. Afinal, quanto o agronegócio representa no pib brasileiro? Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - **CEPEA** Esalq/USP. 2022. Disponível em: <https://cepea.esalq.usp.br/br/opinia0-cepea/afinal-quanto-o-agronegocio-representa-no-pib-brasileiro.aspx>. Acesso em: 21 jun. 2023.

CLAUDIA, Maria. Prêmio Nobel diz que agricultura brasileira é "história de sucesso". **Agência Brasil**. Brasília, DF, 16 nov. 2022. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2022-11/premio-nobel-diz-que-agricultura-brasileira-e-historia-de-sucesso>. Acesso em: 28 nov. 2022.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**: v. 7 - Safra 2020/2021, n. 4 – Quarto levantamento, Brasília, p.1-57, 2021.

CONWAY, G. Êxitos anteriores. *In*: CONWAY, G. **Produção de alimentos no século XXI**: biotecnologia e meio ambiente. São Paulo, Estação Liberdade, 2003, cap.4, p.69-74.

D'ÁVILA, Rosana dos Santos *et al.* Análise quantitativa temporal sobre os efeitos do uso de agrotóxicos em anfíbios –anuros. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 9, n. 8, 2020. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/download/5682/4925/27403>. Acesso em: 22 jun. 2023.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO (DOU). Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Comunicado nº 139**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/phocadownload/file/2175-comunicado-dou-n-139-de-19-07-2012>. Acesso em: 22 jun. 2023.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO (DOU). Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Comunicado nº 9630881**. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/aceso-a-informacao/publicacoes-oficiais/reavaliacao-ambiental-do-neonicotinoide-imidacloprido>. Acesso em: 19 ago. 2024.

DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho; DE-LAMONICA-FREIRE, Ermelinda Maria. Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise Preliminar. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/MCZvWhHnCkvKNH4srCpVDBS/>. Acesso em: 28 nov. 2022.

DORNELLAS, R. M. NOGUEIRA, Daiza Bueno, AUCÉLIO R. Q. Método voltamétrico utilizando eletrodo de diamante dopado com boro para determinação do fungicida piraclostrobina e avaliação da degradação térmica e por exposição ao UV. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 6, p. 944–950, 2014. Disponível em: https://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2014/relatorios_pdf/ctc/QUI/QUI-Daiza%20Bueno%20Nogueira.pdf. Acesso em: 8 jul. 2024.

DUARTE, Eduardo Henrique *et al.* Determinação voltamétrica de amitriptilina em formulações farmacêuticas com eletrodo de diamante dopado com boro explorando medidas em meio ácido. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 9, p. 1496-1502, 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/yFhMw7wphsqCk3J3xTYK7Dn/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 8 jul. 2024.

EINAGA, Yasuaki. Boron-Doped Diamond Electrodes: Fundamentals for Electrochemical Applications. **Chemical Research**, [s. l.], v. 55, n. 24, p. 3605–3615, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.accounts.2c00597>. Acesso em: 8 jul. 2024.

ESTUDO revela que Brasil é um dos países mais eficientes no uso da terra e insumos agrícolas em função de sua alta produção. Brasília, DF: FAO no Brasil, 2017. Disponível em: <https://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/en/c/1070557/>. Acesso em: 20 ago. 2024.

ELBAZ, Ghadeer A. *et al.* Nano eco-friendly voltammetric determination of pesticide, imidacloprid and its residues in thyme and guava leaves. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**. [s. l.], v. 29, out. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352554122002030>. Acesso em: 28 nov. 2022.

ELGRISHI, Noémie *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemistry Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. Acesso em: 28 nov. 2022.

ERURAL. **Conheça um pouco mais sobre a Expozebu, maior feira de zebuínos do mundo**. Disponível em: <https://blog.erural.net/conheca-um-pouco-mais-sobre-a-expozebu-maior-feira-de-zebuinos-do-mundo/#:~:text=A%20maior%20feira%20de%20zebus,pecuaristas%20de%20todo%20o%20mundo>. Acesso em: 14 jul. 2023.

ESLAMI, Zahra; MAHDAVI, Vahideh; TAJDAR-ORANJ, Behrouz. Probabilistic health risk assessment based on Monte Carlo simulation for pesticide residues in date fruits

of Iran. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v.28, n. 31, 2021. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33797041/>. Acesso em: 18 mar. 2023.

EUROPEAN COMISSION. **Neonicotinoids**. Disponível em: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/neonicotinoids_en. Acesso em: 18 mar. 2023.

FARIA, Melissa *et al.* Glyphosate targets fish monoaminergic systems leading to oxidative stress and anxiety. **Environment International**, [s. l.], v. 149, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016041202032208X>. Acesso em: 28 nov. 2022.

FOGUEL, Marcos Vinícius *et al.* Avaliação da limpeza de CDtrodo construídos a partir de CD de ouro gravável/fita adesiva de galvanoplastia. **Eclética Química**, São Paulo, v. 34, n. 2, p.59 - 66, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/eq/a/jgtTgVWk6QXKKttDSVfBBHH/?lang=pt#>. Acesso em: 8 jul. 2024.

FRIEDRICH, Karen *et al.* International regulatory situation of pesticides authorized for use in Brazil: potential for damage to health and environmental impacts. **Caderno Saúde Pública**, [s. l.], v. 37, n. 4, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/csp/a/4jh7ZyXMVtDsMYVMhSYShZL/?lang=en>. Acesso em: 28 nov. 2022.

GIBBONS, David; MORISSEY, Christy; MINEAU, Pierre. A review of the direct and indirect effects of neonicotinoids and fipronil on vertebrate wildlife. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, p. 103–118, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3180-5>. Acesso em: 28 nov. 2022.

HARITHA, VijayakumarSheela *et al.* 3D-Architected MoS₂-Microflower-Modified Electrodes toward Electrochemical Determination of Imidacloprid. **Chemistry Select**, [s. l.], v. 7, n. 10, 2022. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/slct.202103362>. Acesso em: 01 jun. 2024.

HARVEY, David. Electrochemical Methods. *In*: HARVEY, David. **Analytical Chemistry 2.1**. LibreTexts, 2020. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_\(Harvey\)/11%3A_Electrochemical_Methods](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)/11%3A_Electrochemical_Methods). Acesso em: 28 nov. 2022.

HOFFMANN, Rodolfo. A agricultura familiar produz 70% dos alimentos consumidos no Brasil. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 417-421, 2014. Disponível em: <https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/san/article/view/1386>. Acesso em: 28 nov. 2022.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, p. 20, Revisão nº 03, fev. 2010.

Disponível em:

<https://app.sogi.com.br/Manager/texto/arquivo/exibir/arquivo?eyJ0eXAiOiJKV1QiLCJhbGciOiJIUzI1NiJ9AUFkIjAvMTM4ODM3NS9TR19SZXF1aXNpdG9FTGVnYWxfVG44dG8vMC8wL0RPUS1DZ2NyZS04XzA5LnBkZi8wLzAiAFFBcMYdNmecpDn0m0Dj4vzJmVjZMAYtW6mtklj0C7fk>. Acesso em: 30 mai. 2022.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico**. Disponível em:

<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/uberaba/panorama>. Acesso em: 30 mai. 2022.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - INPEA (Brasil). **Agrotóxicos no Brasil**: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. Brasília, setembro de 2019. Disponível em:

https://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/9371/1/td_2506.pdf. Acesso em: 22 jun. 2023.

INCA - INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) são registradas 20 mil mortes por ano devido o consumo de agrotóxicos**. Ministério da Saúde. Brasil, 2022. Disponível em:

<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>. Acesso em: 25 mai. 2022.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Iarc Monographs Volume 112: Evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides**.

World Health Organization, 2015. Disponível em: <https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/07/MonographVolume112-1.pdf>. Acesso em: 26 mai. 2022.

JACINTHO, Helen. Agropecuária tem a maior geração de empregos nos últimos 10 anos. **FORBES**, 2022. Disponível em:

<https://forbes.com.br/colunas/2022/02/agropecuaria-tem-a-maior-geracao-de-empregos-nos-ultimos-10-anos/>. Acesso em: 21 jun. 2023.

JOHNSON, Zachary T. *et al.* Electrochemical Sensing of Neonicotinoids Using Laser-Induced Graphene. **ACS Sensors**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 3063–3071, 2021. Disponível em: <https://par.nsf.gov/servlets/purl/10315047>. Acesso em: 21 jun. 2023.

JÚNIA, Raquel. Agronegócio não garante segurança alimentar. **Escola Politécnica Joaquim Venâncio - Fiocruz**, 2022. Disponível em:

<https://www.epsjv.fiocruz.br/noticias/reportagem/agronegocio-nao-garante-seguranca-alimentar>. Acesso em: 21 jun. 2023.

KAEWKET, Keerakit; NGAMCHUEA, Kamonwad. Microporous carbon for fast and simple electrochemical detection of imidacloprid insecticide in fruit and water samples. **Royal Society of Chemistry**, [s. l.] v. 13, p. 4532, jan. 2023. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2023/ra/d3ra00192j>. Acesso em: 13 jun. 2024.

LEE, JuKyung *et al.* Regenerative Strategy of Gold Electrodes for Long-Term Reuse of Electrochemical Biosensors. **ACS Omega**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1389–1400. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsomega.2c06851>. Acesso em: 27 jun. 2024.

LEI, Wu *et al.* Electrochemical determination of imidacloprid using poly(carbazole)/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Sensors & Actuators: B.**, [s. l.], v. 183, p. 102-109, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400513004103?via%3Di> hub. Acesso em: 01 mai. 2024.

LEOCI, Raffaella; RUBERTI, Marcello. Pesticides: An Overview of the Current Health Problems of Their Use. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, [s. l.], v.9, n.8, p. 1-20, 2021. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=111103>. Acesso em: Acesso em: 21 jun. 2023.

LIMA-JUNIOR, Dilermando Pereira *et al.* Exploring the relationship between land-use and pesticides in freshwater ecosystem: A case study of the Araguaia River Basin, Brazil. **Environmental Advances**, [s. l.], v. 15, fev. 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666765724000152?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=896e2112fd819414. Acesso em: 13 jun. 2024.

LIMA, José Augusto Monteiro de Castro *et al.* “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 27, p. 10581–10598. 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-019-06550-8>. Acesso em: 13 jun. 2024.

LUO, Jinmei *et al.* Electrochemical sensor for imidacloprid detection based on graphene oxide/gold nano/ β -cyclodextrin multiple amplification strategy. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 183, p. 107979, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X22008074>. Acesso em: 13 jun. 2024.

MAJIDI, Mir Reza; GHADERI, Seyran. Facile fabrication and characterization of silver nanodendrimers supported by graphenenanosheets: A sensor for sensitive electrochemical determination of Imidacloprid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 792, p. 46-53, mar. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1572665717301911>. Acesso em: 13 jun. 2024.

MANFRIM, Renato. Uberaba produz quase 8 mi de toneladas de cana e assume liderança no país. **Estado de Minas - Economia**. Disponível em: https://www.em.com.br/app/noticia/economia/2021/10/21/internas_economia,1315865/uberaba-produz-quase-8-mi-de-toneladas-de-cana-e-assume-lideranca-no-pais.shtml. Acesso em: 15 jul. 2023.

MANRIQUE, Wilson Gómez. **Toxicidade aguda e risco ecotoxicológico do fipronil para o guaru (*Poecilia reticulata*) e dissipação no ambiente aquático.**

2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Centro de Aquicultura da UNESP *campus* de Jaboticabal, 2009. Disponível em: <https://acervodigital.unesp.br/handle/11449/86756>. Acesso em: 15 jul. 2023.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Produção agrícola municipal**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/sorriso-campo-novo-do-parecis-e-sao-desiderio-lideram-ranking-da-producao-agricola-nacional> . Acesso em: 15 jul. 2023.

MARTIENEZ, Luis Carlos *et al.* Toxicity and cytotoxicity of the insecticide imidacloprid in the midgut of the predatory bug, *Podisus nigrispinus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 167, p. 69-75, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651318309977?via%3Dihub>. Acesso em: 15 jul. 2023.

MATOS, Alan Kardec Veloso. Revolução Verde, Biotecnologia e Tecnologias alternativas. **Cadernos da FUCAMP**, [s. l.], v. 10, n. 12, p.1-17, 2010. Disponível em: <https://revistas.fucamp.edu.br/index.php/cadernos/article/view/134>. Acesso em: 15 jul. 2023.

MENDONÇA, Layanne Andrade. **Desempenho do delineamento composto central em Experimentos com alto coeficiente de variação**. 2012. Dissertação (Magister Scientiae) - Programa de Pós Graduação em Estatística Aplicada e Biometria. Universidade Federal de Viçosa. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/4052/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2024.

MERGA, Lemessa B.; BRINK, Paul J.Vanden. Ecological effects of imidacloprid on a tropical freshwater ecosystem and subsequent recovery dynamics. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 784, p. 147167, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721022385>. Acesso em: 15 jul. 2023.

MORAIS, Rodrigo Fracalossi de. Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA**. 2019. Disponível em: <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/9371>. Acesso em: 01 mai. 2024

MOREIRA, Josino Costa *et al.* Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, [s. l.], v. 17 n. 6, p. 1557-1568, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/csc/a/MCvJrMZph58DbrLftmkRCk/?lang=pt>. Acesso em: 18 mar. 2023.

NASR-ESFAHANI, Parisa; ENSAFI, Ali A.; REZAEI, Behzad. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 296, n. 1, p. 126682, 2019.

NASCIMENTO, Luciana de Castro; NAVAL, Liliana Pena. Toxicidade determinada pelo uso dos agrotóxicos em organismos indicadores de qualidade da água.

Brazilian Journal of Environmental Sciences (RBCIAMB), Rio de Janeiro, n. 53 p. 69-80. Disponível em: https://www.rbciamb.com.br/Publicacoes_RBCIAMB/article/view/694?. Acesso em: 18 mar. 2023.

NASCIMENTO, Francisco Paulo do; SOUSA, Flavio Luis Leite. Classificação da Pesquisa. Natureza, método ou abordagem metodológica, objetivos e procedimentos. *In: Metodologia da Pesquisa Científica: teoria e prática – como elaborar TCC*. Thesaurus Editora, 2016.

NETO, W. B.; SILVA, T. A. R. Estudo da redução de acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Rev. Virtual Quim.**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

Official Journal of the European Union. **Commission implementing regulation (EU) No 781/2013 of 14 August 2013**. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:219:0022:0025:EN:PDF>. Acesso em: 18 mar. 2023.

OLIVEIRA, Ana Elisa Ferreira; BETTIO, Guilherme Braga; PEREIRA, Arnaldo César. An Electrochemical Sensor Based on Electropolymerization of β -Cyclodextrin and Reduced Graphene Oxide on a Glassy Carbon Electrode for Determination of Neonicotinoids. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 30, n. 9, p. 1918-1928, 2018. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/elan.201800236>. Acesso em: 01 mai. 2024.

OLIVEIRA FERNANDES, Julia *et al.* A novel photoelectrochemical sensor developed by PLA/CB biopolymer associated with SiO₂/WO₃ for the imidacloprid determination. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 36, n. 4, 2024. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.202300118>. Acesso em: 01 mai. 2024.

PACHECO, Wagner Felipe *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual Química**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/380>. Acesso em: 18 mar. 2023.

PAIOLA, Isabela F. *et al.* Miniaturização de uma célula eletroquímica em um experimento didático de voltametria cíclica: economizando reagentes e minimizando a geração de resíduos. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 9, n. 3, 2017. Disponível em: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/1949>. Acesso em: 18 mar. 2023.

PAIVA, Wysley Douglas A. Electroanalysis of Imidacloprid Insecticide in River Waters Using Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 165, n. 10, 2018. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1541809jes>. Acesso em: 01 mai. 2024.

PALMA, Danielly Cristina de Andrade; LORENCETTI, Carolina. Agrotóxicos em água e alimentos: risco à saúde humana. **Revista Uniara**, [s. l.], v.14, n. 2, dez. 2011. Disponível em: <https://revistarebram.com/index.php/revistauniara/article/view/108>. Acesso em: 18 mar. 2023.

PAPP, Zsigmond *et al.* Voltammetric determination of imidacloprid insecticide in selected samples using a carbon paste electrode. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 166, p. 169-175, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-009-0181-z>. Acesso em: 01 mai. 2024.

PASQUALOTTO, Nayara; KAUFMANN, Marielen Priscila; WIZNIEWSKY, José Geraldo. **Agricultura familiar e desenvolvimento rural sustentável**. – 1 ed. – Santa Maria, RS, UFSM, NTE, UAB, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/18455?show=full>. Acesso em: 28 nov. 2022.

PEREIRA, Rafaela da Silva *et al.* Expansão da cana-de-açúcar no município de Uberaba - MG. **Ambiência Guarapuava**, PR, v.12, n. 3, p. 891 - 898, 2016, Ed. Especial. Disponível em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/view/4344>. Acesso em: 28 nov. 2022

PESTICIDES USE. **Food and Agriculture Organizations of the United Nations - FAOSTAT**. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/?#data/RP/visualize>. Acesso em: 28 nov. 2022.

PLANO DE MANEJO APA - RIO UBERABA. **Prefeitura de Uberaba**, 2022. Disponível em: http://www.uberaba.mg.gov.br:8080/portal/acervo/meio_ambiente/Plano%20de%20Manejo/Plano%20Manejo%20APA%20do%20Rio%20Uberaba.pdf. Acesso em: 25 out. 2023.

PLUTH, Thaís Bremm; ZANINI, Lucas Adalberto Geraldi; BATTISTI; Iara Denise Endruweit. Pesticide exposure and cancer: an integrative literature review. **Saúde Debate**, Rio de Janeiro, v. 43, n. 122, p. 906-924, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/sdeb/a/bt6HZMnsmZZwb9LvbRrhGQJ/>. Acesso em: 28 nov. 2022.

PORTAL BRASIL. **Agricultura familiar produz 70% de alimentos do País, mas ainda sofre na comercialização**. Disponível em: www.brasil.gov.br. Acesso em: 28 nov. 2022.

PREFEITURA MUNICIPAL DE UBERABA. **Agronegócio - Uberaba é o 1º do agronegócio em Minas**. Disponível em: <http://www.uberaba.mg.gov.br/portal/conteudo,45651#:~:text=12%2F01%2F2019%20%2D%20Uberaba,1%C2%BA%20do%20agroneg%C3%B3cio%20em%20Minas&text=O%20Munic%C3%ADpio%20registrou%20PIB%20agropecu%C3%A1rio,4%25%20ao%20ano%20no%20per%C3%ADodo>. Acesso em: 30 mai. 2022.

PREFEITURA MUNICIPAL DE UBERABA. **Localização**. Disponível em: <http://www.uberaba.mg.gov.br/portal/conteudo,709>. Acesso em: 30 mai. 2022.

CODAU - PREFEITURA MUNICIPAL DE UBERABA. **Projeto Água Viva 1 e 2 - Relatório Ambiental**, ?. Disponível em:

http://www.uberaba.mg.gov.br/portal/acervo/agua_viva/arquivos/avaliacao_ambiental/Relatorio%20Ambiental%201.pdf. Acesso em: 30 mai. 2022.

REPRESENTANTE da FAO Brasil apresenta cenário da demanda por alimentos. Brasília, DF: FAO no Brasil, 2017. Disponível

em: <https://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/en/c/901168/#:~:text=%E2%80%9CPara%20alimentar%20essa%20popula%C3%A7%C3%A3o%20maior,de%20200%20milh%C3%B5es%20de%20toneladas>. Acesso em: 8 jul. 2024.

RITCHIE, Hannah; ROSER, Max. Half of the world's habitable land is used for agriculture. **Our World in Data**, 2019. Disponível em:

<https://ourworldindata.org/global-land-for-agriculture>. Acesso em: 23 fev. 2024.

RODRIGUES, Maria Isabel e IEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Campinas: Casa do Pão, 2005. Acesso em: 09 jul. 2024.

SÁNCHEZ-BAYO, Francisco. Indirect Effect of Pesticides on Insects and Other Arthropods. **Toxics**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 177, 2021. Disponível

em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34437495/#:~:text=Fungicidas%20and%20systemic%20insecticides%20also,predatory%20insects%20in%20that%20environment>. Acesso em: 30 mai. 2022.

SANTOS, Álvaro José; SIQUEIRA, Maria Elisa Pereira Bastos. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos c18 e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-Brasil). **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 5, p. 747-750, 2005. <https://www.scielo.br/j/qn/a/gxN8xFrZpKrmvNkQRTqBSVB/>. Acesso em: 30 mai. 2022

SILVA, Izabelle Marie *et al.* Determinação eletroquímica do pesticida imidacloprida utilizando eletrodo de carbono vítreo. **XLII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Artística e Cultural**. JICTAC 2020 - Edição Especial. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/jgmictac/313934-determinacao-eletroquimica-do-pesticida-imidacloprida-utilizando-eletrodo-de-carbono-vitreo/>. Acesso em: 01 mai. 2024.

SILVA, Leandro de Brito; SCHIMIDT, Fernando; SANTOS, Alex Mota. Ciência ambiental: reflexões sobre o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em águas potável, superficial e subterrânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v.26, n.2, p. 193-200, 2021. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/esa/a/T9d3xxh6bP58rXBpgvkgz3j/>. Acesso em: 30 mai. 2022

SIMÕES, Fabio Ruiz, XAVIER, Miguel Gustavo. Electrochemical Sensors. *In*: RÓZ, Alessandra L. Da, *et al.* **Nanoscience and its Applications**. William Andrew Publishing, 2017, p. 155-178. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323497800000065?via%3DiHub>. Acesso em: 30 mai. 2022.

SILVA, Isabella Lima. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a detecção de imidacloprido**. 2023. Monografia (Bacharelado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Uberlândia Instituto de Biotecnologia - Curso de Graduação em Biotecnologia, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/38550>. Acesso em: 27 jun. 2024.

SOUZA, Djenaine de; MACHADO, Sergio A. S.; AVACA, Luis A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Q3FVK6y8Mm7wnzF6HkykBGg/>. Acesso em: 17 mai. 2023.

SUFFREDINI, Higo Barbosa *et al.* Electrochemical Behavior of Nicotine Studied by Voltammetric Techniques at Boron-Doped Diamond Electrodes. **Analytical Letters**, [s. l.], v. 38, n. 10, p. 1587-1599, 2013. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/AL-200065801>. Acesso em: 8 jul. 2024.

SVC-3 Voltammetry cell. ALS, the electrochemical company. Disponível em: <https://www.als-japan.com/1117.html>. Acesso em: 17 mai. 2023.

THULER, Robson Thomaz *et al.* USO DE INSETICIDAS BOTÂNICOS: POTENCIAL, DESAFIOS E PERSPECTIVAS. *In*: SILVA, José Carlos da. **Agronegócio brasileiro: técnicas de produção e manejo**. 1ed. Uberlândia: Composer, 2017, p. 161-174.

TILMAN, David *et al.* Forecasting agriculturally driven global environmental change. **Science** **292**, p.281–284, 2001. Disponível em: https://fire.biol.wvu.edu/hooper/325homework2_2005Tilmanetal2002.pdf. Acesso em: 28 nov. 2022.

UNITED NATIONS. **World population projected to reach 9.8 billion in 2050, and 11.2 billion in 2100**. Disponível em: <https://www.un.org/en/desa/world-population-projected-reach-98-billion-2050-and-112-billion-2100>. Acesso em: 28 nov. 2022.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Ground Water and Drinking Water: National Primary Drinking Water Regulations**. Estados Unidos: USEPA. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>. Acesso em: 28 nov. 2022.

URBANOVÁ, Veronika *et al.* A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 89 Part 1, p. 532-537, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956566316302329>. Acesso em: 01 mai. 2024.

VADDE, Kiran Kumar *et al.* Assessment of Water Quality and Identification of Pollution Risk Locations in Tiaoxi River (Taihu Watershed), China. **Water**, [s. l.], v.

10, n. 2, p. 183, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/10/2/183>. Acesso em: 28 nov. 2022.

VALLE JUNIOR, Renato Farias do *et al.* Diagnóstico das áreas de preservação permanente na microbacia hidrográfica do córrego Lanoso, Uberaba - MG, utilizando Sistema de Informação Geográfica - **SIG. Global Science and Technology**, v. 3, n. 3, p. 40-49, 2010. Disponível em: <https://rv.ifgoiano.edu.br/periodicos/index.php/gst/article/view/150/174> .Acesso em: 16 mai. 2018.

VIEIRA, Dinamar Marcia da Silva *et al.* Morfometria e qualidade da água da microbacia do córrego do Sapecado, afluente do rio Uberaba. **Global Science and Technology**, Rio Verde, v. 5, n. 03, p.11 – 22, set/dez. 2012. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/MORFOMETRIA-E-QUALIDADE-DA-%C3%81GUA-DA-MICROBACIA-DO-DO-Vieira-Torres/9cca10705d63680e1e8081f2342237103e3aa947> . Acesso em: 28 nov. 2022.

WANG, Joseph. **Analytical Electrochemistry**. WileyVCH Publishers, New York, 1988.

WIJERATNE, Kosala. **Conducting Polymer Electrodes for Thermogalvanic Cells**, 2018.(PhD Dissertation) - Linköping University. Disponível em: <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1266042&dswid=-2584>. Acesso em: 28 nov. 2022.

WU, Yao. Electrochemical Cleaning Protocol. **Netz Lab Johns Hopking University**. Disponível em: https://netzarroyo.jh.edu/wp-content/uploads/2022/03/2022_03_09_Electrochemical-SOP_YW.pdf. Acesso em: 09 jul. 2024.

ZHAO, Yijian *et al.* Electrochemical behavior of reduced graphene oxide/cyclodextrins sensors for ultrasensitive detection of imidacloprid in brown rice. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 333, p. 127495, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814620313571>. Acesso em: 01 mai. 2024.

