

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Maria Carolina da Costa Marques



DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO
PARA A DETERMINAÇÃO DO INSETICIDA IMIDACLOPRIDA EM
AMOSTRAS DE ÁGUA

RIO DE JANEIRO

2025

Maria Carolina da Costa Marques

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO PARA A
DETERMINAÇÃO DO INSETICIDA IMIDACLOPRIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Fernando Henrique Cincotto
Julia Oliveira Fernandes

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

M357d Marques, Maria Carolina da Costa
Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico Impresso
para a Determinação do Inseticida Imidacloprida em
Amostras de Água / Maria Carolina da Costa Marques.
-- Rio de Janeiro, 2025.
50 f.

Orientador: Fernando Henrique Cincotto.
Coorientadora: Julia Oliveira Fernandes.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2025.


1. Eletroquímica. 2. Sensores impressos. 3.
Nanopartículas. 4. Inseticida. 5. Imidacloprida. I.
Cincotto, Fernando Henrique, orient. II. Fernandes,
Julia Oliveira, coorient. III. Título.

Maria Carolina da Costa Marques


DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO IMPRESSO PARA A
DETERMINAÇÃO DO INSETICIDA IMIDACLOPRIDA EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.


Aprovado em 11 de julho de 2025.

Documento assinado digitalmente
 **FERNANDO HENRIQUE CINCOTTO**
Data: 11/07/2025 17:13:40-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>


Fernando Henrique Cincotto, D.Sc. em Química, Instituto de Química

Documento assinado digitalmente
 **JULIA OLIVEIRA FERNANDES**
Data: 11/07/2025 17:10:07-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Julia Oliveira Fernandes, D.Sc. em Química, Instituto de Química

Documento assinado digitalmente
 **FELIPE PEREIRA DA SILVA**
Data: 11/07/2025 16:58:59-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Felipe Pereira da Silva, M.Sc. em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola
de Química

Documento assinado digitalmente
 **FRANCISCO WALISON LIMA SILVA**
Data: 11/07/2025 17:04:25-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Francisco Walison Lima Silva, M.Sc. em Química, Instituto de Química

Rio de Janeiro
2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, em especial aos meus pais, por todo incentivo e por não medirem esforços para garantir minha formação pessoal e acadêmica.

Aos amigos que me acompanharam desde o início dessa trajetória desde a escola, Santhiago, Caio, Milena, Ursula, Pedro, Bruno e Bruno Eduardo, meu carinho e gratidão pela companhia.

Ao meu namorado, Luiz Phillippe, por ser afago e afeto desde que nos conhecemos.

Aos meus amigos de turma, especialmente Ju, Gabi, Bella, Lu, Renatinho, Matheus e Davi, por compartilharem comigo as vivências da Escola de Química, tornando essa jornada muito mais especial.

Aos colegas de bancada Juliana, Gustavo, Francisco, Claudinho e Bernardo, por tornarem as atividades de laboratório mais leves, produtivas e enriquecedoras.

Às professoras Ana Mehl e Yordanka, e ao professor Felipe Pereira, por sua dedicação ao ensino e por contribuírem significativamente para minha formação.

À minha coorientadora, Julia, pelo apoio e por aceitar o desafio de me acompanhar neste processo.

Por fim, ao meu orientador, professor Fernando, pela confiança, orientação e pela oportunidade de vivenciar minha primeira experiência científica. Agradeço por todo o suporte, paciência e ensinamentos ao longo desse caminho.

RESUMO

MARQUES, Maria Carolina da Costa. **Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico Impresso para a Determinação do Inseticida Imidacloprida em Amostras de Água.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Considerado potencialmente neurotóxico, o neonicotinóide Imidacloprida (IMI) é um pesticida com ação duradoura, estabilidade e solubilidade em água de aproximadamente 0,58 g/L, comercializado para diversas finalidades, como desinsetizar campos de agricultura ou atuar como princípio ativo de antipulgas e anticarrapatos para animais domésticos. Apesar de ser bem efetivo no combate às pragas, o uso excessivo desse inseticida acaba sendo um fator de risco para contaminação ambiental. Estudos de monitoramento ambiental mostram que o Imidacloprida pode persistir por mais de 100 dias em ambientes aquáticos, por se degradar lentamente por meio de sua redução. Portanto, por ser tratar de um poluente emergente, o desenvolvimento de técnicas analíticas para determinar pesticidas em amostras reais é essencial, tendo recebido muito reconhecimento nos últimos anos. Embora existam métodos analíticos convencionais, como de cromatografia gasosa e líquida, os quais apresentam uma boa sensibilidade para a determinação de IMI, suas análises demandam tempo, habilidade para manuseio e diversas etapas de preparação de amostras. Nesse sentido, é de extrema relevância o desenvolvimento de novos métodos analíticos mais rápidos e sensíveis para determinação de IMI. Sendo assim, nesse estudo, analisa-se o comportamento do inseticida Imidacloprida por meio de métodos de detecção eletroanalíticos. Dessa forma, o sensor descartável SPE/CQDots/CuNPs apresentou desempenho eficiente e confiável na detecção de IMI em matrizes ambientais aquosas. Sua estrutura porosa e rugosa, associada à modificação com CuNPs, favoreceu a adsorção do analito e proporcionou maior sensibilidade ao sistema. Os resultados obtidos indicaram uma ampla faixa linear de detecção entre 0,06 e 0,52 $\mu\text{mol/L}$, um limite de detecção de 10,8 nmol/L e um limite de quantificação de 36,1 nmol/L, alta reprodutibilidade e estabilidade. Além disso, a análise de interferência evidenciou a seletividade do sensor na presença de íons e outros pesticidas.

Palavras-chave: Eletroquímica; Sensores impressos; Nanopartículas; Imidacloprida.

ABSTRACT

MARQUES, Maria Carolina da Costa. **Development of a Printed Electrochemical Sensor for the Determination of the Insecticide Imidacloprid in Water Samples.** Rio de Janeiro, 2025. Undergraduate Thesis (Bachelor's Degree in Industrial Chemistry) – Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Considered potentially neurotoxic, the neonicotinoid Imidacloprid (IMI) is a pesticide with long-lasting action, stability, and water solubility of approximately 0.58 g/L. It is marketed for various purposes, such as pest control in agricultural fields and as an active ingredient in flea and tick treatments for domestic animals. Although it is highly effective against pests, the excessive use of this insecticide poses a risk for environmental contamination. Environmental monitoring studies have shown that Imidacloprid can persist for more than 100 days in aquatic environments, due to its slow degradation via reduction. Therefore, as an emerging pollutant, the development of analytical techniques to determine pesticides in real samples is essential and has gained significant attention in recent years. While conventional analytical methods, such as gas and liquid chromatography, provide good sensitivity for IMI detection, they require time-consuming procedures, skilled handling, and multiple sample preparation steps. In this context, the development of new, faster, and more sensitive analytical methods for IMI determination is of great relevance. Thus, in this study, the behavior of the insecticide Imidacloprid was analyzed using electroanalytical detection methods. The disposable SPE/CQDots/CuNPs sensor demonstrated efficient and reliable performance in detecting IMI in aqueous environmental matrices. Its porous and rough structure, combined with CuNPs modification, favored analyte adsorption and enhanced the sensitivity of the system. The results showed a wide linear detection range from 0.06 to 0.52 $\mu\text{mol/L}$, a detection limit of 10.8 nmol/L, and a quantification limit of 36.1 nmol/L, as well as high reproducibility and stability. Furthermore, interference analysis confirmed the selectivity of the sensor in the presence of ions and other pesticides.

Keywords: Electrochemistry; Screen-printed electrode; Nanoparticles; Imidacloprid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1 – Estrutura molecular do Imidacloprida.

Figura 1-2 – Esquema instrumental para o método de análise.

Figura 1-3 – Célula eletroquímica tradicional (A) e sensor impresso (B).

Figura 1-4 – Gráfico de potencial em função do tempo da técnica de voltametria cíclica.

Figura 1-5 – Exemplo de voltamograma de varredura direta e inversa do Ferricianeto de Potássio.

Figura 1-6 – Exemplo de voltamograma de pulso diferencial à esquerda e curva diferencial correspondente à direita

Figura 3-1 – Esquema de confecção e modificação dos sensores eletroquímicos.

Figura 3-2 – Foto apresentando as conexões dos sensores impressos utilizados neste projeto de pesquisa.

Figura 4-1 – Imagens de HR-TEM das CuNPs e CQDots sintetizados.

Figura 4-2 – Imagens do espectro UV-Vis dos CQDots e CuNPs/CQDots (A) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (B).

Figura 4-3 – Voltametria de pulso diferencial dos valores de pHs de 7 a 10 (A) e gráfico de pH x potenciais de redução x correntes de pico catódico (B).

Figura 4-4 – Esquema representativo da redução da molécula de Imidacloprida.

Figura 4-5 – Voltamograma cíclico (A) e voltamograma de pulso diferencial (B) aplicando os eletrodos de trabalho (SPE e SPE/CQDots/CuNPs) na ausência e presença de IMI.

Figura 4-6 – Voltamogramas cíclicos de diferentes velocidades de varredura (20 – 200 mV/s) utilizando o sensor SPE/CQDots/CuNPs na presença de IMI (A) e correlação linear entre (iP) e a raiz quadrada das velocidades de varredura (B).

Figura 4-7 – Parâmetros de DPV do sensor SPE/CQDots/CuNPs: step de -1 a -5 mV (A), amplitude de pulso de 10 a 50 mV (B) e velocidade de varredura de 5 a 25 mV/s (C), na presença de IMI.

Figura 4-8 – Voltamogramas de pulso diferencial (A) para diferentes concentrações de IMI: 0,06 (a), 0,12 (b), 0,17 (c), 0,22 (d), 0,28 (e), 0,33 (f), 0,38 (g), 0,42 (h), 0,47 (i) e 0,52 $\mu\text{mol/L}$ (j), utilizando SPE/CQDots/CuNPs em solução tampão BR 0,2 mol/L (pH 9, n=3), e gráfico de corrente (i) em função das concentrações de IMI (B).

Figura 4-9 – Oito repetições de DPV na presença de IMI em eletrodos SPE/CQDots/CuNPs diferentes.

Figura 4-10 – Comparação entre o sinal de resposta obtido (em %) para a amostra na ausência (ref.) e na presença dos interferentes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1 – Comparação entre o eletrodo SPE/CQDots/CuNPs e eletrodos reportados na literatura.

Tabela 4-2 – Resultados da determinação de Imidacloprida em amostras ambientais.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IRAC	Comitê Internacional de Ação à Resistência a Inseticidas
nAChR	Receptores nicotínicos de acetilcolina
IMI	Imidacloprida
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
CG	Cromatografia a gás
HPLC	Cromatografia a líquido de alta eficiência
HPLC-UV	Cromatografia a líquido de alta eficiência com detectores UV
HPLC-DAD	Cromatografia a líquido de alta eficiência com detectores de arranjo de diodos
LC-MS	Cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas
SPE	<i>Screen-printed electrode</i>
CuNPs	Nanopartículas de cobre
CQDots	<i>Carbon quantum dots</i>
CV	Voltametria cíclica
DPV	Voltametria de pulso diferencial
HR-TEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
BR	Britton-Robinson
GLI	Glifosato
CBZ	Carbendazim
CLD	Clotianidina
TMX	Tiametoxam
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
SADE	Difração de elétrons de área selecionada
DPR	Desvio padrão relativo
DP	Desvio padrão

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Micro
μA	Micro ampere
i_p	Corrente de pico
n	Número de elétrons transferidos
F	Constante de Faraday
A	Área da superfície do eletrodo
C	Concentração
u	Velocidade de varredura
D	Coeficiente de difusão
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura
S_B	Desvio padrão médio obtido nas varreduras em branco
m	Inclinação da curva de calibração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 PESTICIDAS	12
1.2 INSETICIDAS	12
1.2.1 Neonicotinoide Imidacloprida	13
1.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE NEONICOTINOIDES	15
1.4 MÉTODO ELETROANALÍTICO	16
1.4.1 Sensores eletroquímicos impressos	17
1.4.2 Técnicas de voltametria.....	19
1.4.2.1 Voltametria cíclica.....	19
1.4.2.2 Voltametria de pulso diferencial.....	22
1.5 PROPÓSITO E RELEVÂNCIA DO ESTUDO	23
2 OBJETIVOS	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO	24
3.2 SÍNTESE DO MATERIAL DE MODIFICAÇÃO	25
3.3 FABRICAÇÃO DO SENSOR IMPRESSO	25
3.4 ANÁLISES ELETOQUÍMICAS	26
3.4.1 Eletrólito suporte e avaliação de pH	26
3.4.2 Análise de resposta do eletrodo de trabalho modificado	27
3.4.3 Otimização de parâmetros.....	28
3.4.4 Construção da curva de calibração.....	28
3.4.5 Análise de interferentes.....	30
3.4.6 Testes em amostras reais.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE COBRE.....	30
4.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO	32
4.2.1 Avaliação do efeito do valor de pH do eletrólito suporte.....	33
4.2.2 Resposta do eletrodo de trabalho modificado.....	34
4.2.3 Otimização de parâmetros.....	36
4.2.4 Construção da curva de calibração.....	37
4.2.5 Desempenho do método.....	38
4.2.5 Análise de interferentes.....	40

4.2.6 Testes em amostras reais.....	41
5 CONCLUSÃO.....	42
6 REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

1.1 PESTICIDAS

Essenciais nas atividades de produção agrícola, os pesticidas têm ganhado cada vez mais espaço como recurso de controle de pragas, como insetos, ervas daninhas, nematoides, fungos e bactérias. É notório que o crescimento da população mundial no século XX está diretamente ligado ao aumento da produção de alimentos, área na qual os pesticidas apresentam um papel significativo na qualidade da produção de frutas, vegetais e cereais, reduzindo doenças e aumentando a produtividade agrícola em escala global. Contudo, levanta-se alarde pela extensa contaminação de pesticidas e suas consequências negativas para o meio ambiente (Tudi *et al.*, 2021). Sendo assim, ressalta-se que o uso de pesticidas deve ser devidamente regulamentado, em conformidade com a legislação, além de corretamente manuseado e aplicado, visando tanto à proteção da saúde ambiental, quanto populacional.

Embora possam ser classificados quanto à sua toxicidade, modo de ação, origem (natureza orgânica ou inorgânica), entre outros critérios, a forma de classificação mais comum adota como parâmetro a finalidade de uso do pesticida, sendo estes: inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, entre outros.

1.2 INSETICIDAS

Os inseticidas, como o próprio nome indica, têm como finalidade o controle de insetos, bem como de seus ovos e larvas. De acordo com o Comitê Internacional de Ação à Resistência a Inseticidas (IRAC), os modos de ação podem ser classificados com base na função fisiológica do inseto que é afetada, como o sistema nervoso e muscular, o crescimento físico, a respiração, entre outros.

Nesse contexto, uma das classes de inseticidas que atuam no sistema nervoso do inseto são os neonicotinoides, derivados da nicotina, que incluem: Acetamiprida, Clotianidina, Dinotefuran, Imidacloprida, Nitenpiram, Tiacloprido e Tiametoxam. Além da sua ampla aplicação na produção agrícola, os neonicotinoides também desempenham um papel importante na medicina veterinária, auxiliando para o combate de pulgas e carrapatos. Resumidamente, essa classe atua diretamente nos receptores nicotínicos pós-sinápticos dos insetos, afetando o principal neurotransmissor excitatório do seu sistema nervoso central, a acetilcolina (Ensley, 2018). Fixando-se ao sítio desse neurotransmissor, nos receptores nicotínicos de acetilcolina

(nAChR), esse tipo de inseticida provoca uma série de sintomas que vão desde hiperexcitação até letargia, paralisia e morte do inseto (IRAC, 2019).

1.2.1 Neonicotinoide Imidacloprida

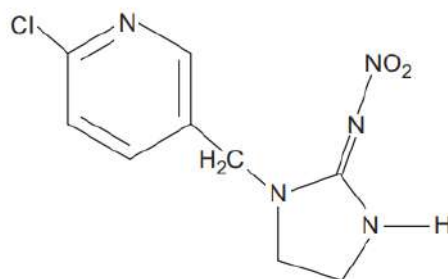
Pertencente à classe dos neonicotinoides, o Imidacloprida (IMI) foi o primeiro inseticida a ser sintetizado a partir da nicotina natural e a apresentar o mecanismo de ação de agonista da acetilcolina. No ano de 1991, o IMI foi o primeiro neonicotinoide lançado pela Bayer CropScience, e tornou-se o inseticida mais vendido do mundo por muitos anos (Jeschke *et al.*, 2011). As suas principais aplicações ocorrem em culturas de tomate, batata, alface, milho, soja, trigo, algodão, entre diversas outras.

Como comentado brevemente na seção 1.1, o mecanismo de ação do Imidacloprida consiste na ligação do inseticida aos receptores nicotínicos da enzima neurotransmissora acetilcolina. Tendo em vista de que essa ligação é irreversível, a enzima acetilcolinesterase, responsável por degradar a acetilcolina, não consegue degradá-la e nem quebrar a molécula do neonicotinoide. Assim, a ação da enzima acetilcolina mantém-se permanente ativa, proporcionando a hiperexcitabilidade dos neurônios do inseto e, conseqüentemente, a sua letalidade (Silva *et al.*, 2016).

No contexto agrícola, apresentando uma forma de ação sistêmica, o IMI trata-se de um tóxico que ao ser aplicado em folhas, caules ou raízes de plantas, é rapidamente absorvido e transportado juntamente da seiva. Dessa forma, a planta torna-se completamente danificada pelo inseticida, que consegue contaminar toda sua região e, assim, proporcionando quantidades suficientes para matar insetos que se alimentam nesses locais. Ademais, esse inseticida também pode ser aplicado diretamente em sementes, que ao germinarem, darão origem a uma planta já com Imidacloprida circulando em sua seiva (Gervais *et al.*, 2010).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*), ([1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenoamina], o Imidacloprida possui uma estrutura química caracterizada por uma molécula de imidazolina substituída por um derivado cloronicotínico na posição 1, conforme apresentado na Figura 1-1. Esse inseticida se apresenta na forma de pequenos cristais incolores, com massa molecular de 255,66 g/mol, densidade de 1,54 g/mL (a 20°C) e solubilidade em água de 0,61 g/L a 20°C (Jeschke *et al.*, 2011). Adicionalmente, o IMI apresenta ação duradoura e baixa degradação por fotólise.

Figura 1-1 – Estrutura molecular do Imidacloprida.



Fonte: Ensley, 2018.

Apesar de ser bem efetivo no combate às pragas, o uso excessivo desse inseticida acaba contaminando plantas e vegetais em quantidades prejudiciais à saúde de animais e de agentes polinizadores, como as abelhas. Analogamente, por ser altamente solúvel em água, sua persistência em sistemas aquáticos também torna-se nociva. Além disso, embora apresente uma toxicidade maior para insetos e invertebrados do que para mamíferos, estudos recentes indicam que a exposição ao IMI pode afetar a saúde humana, causando efeitos adversos no desenvolvimento, malformações congênitas, alterações hematológicas, hepáticas e renais, além de desequilíbrios hormonais, problemas respiratórios e distúrbios metabólicos (Zhang; Lu, 2022).

Com base nesses impactos negativos, o uso do Imidacloprida foi proibido em cultivos agrícolas no Canadá e na União Européia. No entanto, a produção de agrotóxicos à base desse neonicotinoide e sua aplicação ainda são permitidas nos Estados Unidos e no Brasil, sob supervisão de órgãos reguladores. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) estabelece limites de referência para a proteção da vida aquática, com valores de 0,01 µg/L para exposição aguda e 0,385 µg/L para exposição crônica em invertebrados de água doce (USEPA, 2017). Já no Brasil, as recomendações do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) variam conforme o tipo de cultura a ser tratada com o inseticida, especificando o modo de uso e as doses premissadas, como, por exemplo, para culturas de algodão, a dose máxima deve ser de 640 g de IMI ativo por hectare por ano (MAPA, 2022).

Portanto, diante desse problema, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos de detecção que preservem o meio ambiente, com o objetivo de identificar a presença de IMI em amostras como água, plantas e alimentos. Dessa forma, torna-se possível a reavaliação de sua aplicação, com intuito de reduzir seu impacto ambiental, além de estimular pesquisas sobre sua toxicidade a longo prazo, visando garantir a segurança de seu uso de forma sustentável.

1.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE NEONICOTINOIDES

Antes da introdução dos neonicotinoides no mercado, os métodos de detecção e quantificação de inseticidas baseavam-se principalmente na cromatografia a gás (do inglês, *Gas Chromatography* – GC), com destaque para as aplicações com detector de captura de elétrons, e com detector fotométrico de chama. Com o avanço das pesquisas e com o surgimento dos neonicotinoides, a cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC) passou a ganhar maior relevância. Isso se deve ao fato de que o pré-tratamento da amostra é fundamental para garantir dados precisos em qualquer método de detecção e, como os neonicotinoides se degradam com o calor, a análise por GC exige etapas de pré-tratamento adicionais, como a derivatização, tornando o processo mais complexo em comparação ao método de HPLC. De acordo com a literatura, as técnicas de HPLC equipadas com detectores UV (HPLC-UV) e com detectores de arranjo de diodos (HPLC-DAD) começaram a ser utilizadas na detecção de inseticidas instáveis ao calor (Watanabe, 2012).

Com a evolução das técnicas analíticas, a cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massas (do inglês, *liquid chromatography coupled to mass spectrometry* – LC-MS) passou a se destacar por conta de sua alta sensibilidade na determinação de inseticidas pouco voláteis e instáveis ao calor. Diferentemente do HPLC-UV e do HPLC-DAD, que apresentam uma menor seletividade e sensibilidade de detecção, o LC-MS tornou-se um dos métodos mais utilizados atualmente. Contudo, apesar de suas vantagens, é importante considerar o efeito de matriz, que pode interferir na análise de resíduos de pesticidas presentes em diferentes tipos de amostras (Watanabe, 2012).

Ademais, por meio da eletroanalítica, as técnicas de voltametria apresentam uma alternativa promissora, por utilizar instrumentos mais simples, de baixo custo, baixa manutenção e com maior flexibilidade de manuseio para monitoramento em campo. Além disso, são caracterizadas por apresentarem um baixo limite de detecção, o que as torna adequadas para detectar baixas concentrações do analito de interesse em amostras. No entanto, é necessário realizar com frequência a limpeza e a calibração dos sensores eletroquímicos. Com base em estudos já publicados, a determinação de neonicotinoides que apresentam grupos nitro pode ser realizada por meio da redução irreversível do grupo nitro eletroativo à respectiva amina (Lezi; Economou, 2015). Dessa forma, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção de inseticidas em amostras reais, como os neonicotinoides, tem ganhado destaque recentemente e serve de base para o presente projeto.

1.4 MÉTODO ELETROANALÍTICO

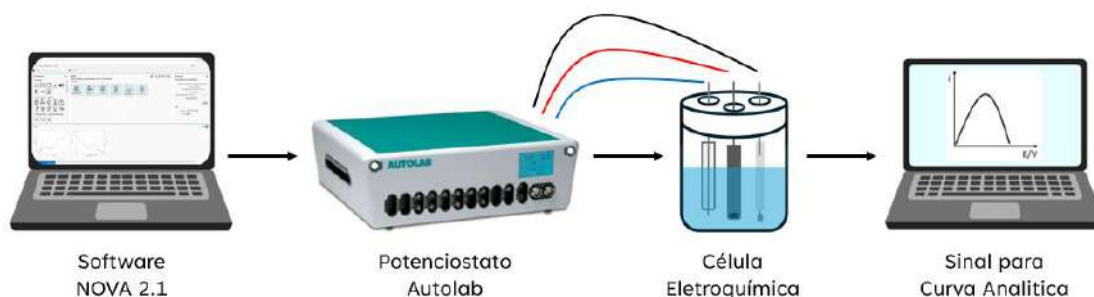
O método da eletroanalítica baseia-se nas interações físicas e químicas de um analito, suscetível à oxidação ou redução, com os componentes ou interfaces de uma célula eletroquímica, os quais devem estar devidamente polarizados. O método desse estudo aplica técnicas voltamétricas, que consistem na aplicação de um potencial controlado e, a partir da diferença de potencial, realiza-se a medição da corrente gerada. As interações provocadas por perturbações no sistema, como a aplicação desse potencial, permitem a quantificação das propriedades elétricas do meio. Dessa forma, por meio de métodos voltamétricos, obtém-se um sinal analítico que pode estar diretamente relacionado a algum parâmetro do analito em estudo, como, por exemplo, sua concentração (Skoog *et al.*, 2006).

As técnicas de voltametria utilizadas neste estudo, detalhadas na seção 1.4.2, geralmente empregam células eletroquímicas formadas por três eletrodos: de trabalho, de referência e contra-eletrodo, além de uma solução de eletrólito suporte e um potenciostato para alimentação elétrica do sistema, como representado na Figura 1-2.

O eletrodo de trabalho é responsável por conduzir a reação eletroquímica de interesse e deve ser composto por um material inerte na faixa de potencial aplicada. Sua escolha pode variar de acordo com o experimento, permitindo ajustes na janela de potencial e no comportamento de adsorção das espécies analisadas. O eletrodo de referência, como o do tipo prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), possui um potencial de equilíbrio estável e bem definido, servindo como referência para a medição do potencial aplicado. A diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência é controlada pelo potenciostato, que regula a condição eletroquímica do sistema. Já o contra-eletrodo tem a função de fechar o circuito elétrico, permitindo o fluxo de corrente entre ele e o eletrodo de trabalho durante a eletrólise (Elgrishi *et al.*, 2017).

Com o uso desses sensores voltamétricos, obtém-se uma corrente não nula e um potencial controlado. De forma geral, a análise eletroquímica deste estudo ocorre por um processo interfacial dinâmico, no qual a reação se dá na superfície do eletrodo de trabalho. Contudo, existem também análises não-interfaciais, as quais ocorrem no seio da solução.

Figura 1-2 – Esquema instrumental para o método de análise.



Fonte: Elaboração própria.

Ao ser submetida a um potencial elétrico, a célula favorece uma reação eletroquímica, que pode resultar na oxidação ou na redução do analito de interesse presente solução. É nesse meio, na solução de eletrólito suporte, que ocorre o contato elétrico entre os eletrodos. As reações, assim como a transferência de carga, acontecem na interface entre o eletrodo e a solução. Nessa etapa, gera-se uma corrente elétrica composta pela corrente faradaica, proveniente da reação de oxirredução do analito, e pela corrente capacitiva, relacionada à carga da dupla camada elétrica formada nessa interface (Pacheco *et al.*, 2013).

Para o funcionamento do sistema, inicialmente ocorre o deslocamento do analito até a superfície do eletrodo de trabalho e, por conseguinte, a reação eletroquímica acontece nessa interface. Esse contato do analito com a camada difusa do eletrodo gera o sinal de uma corrente elétrica, e a medição da sua magnitude fornece informações sobre o inseticida em análise, considerando que a concentração do analito nessa região é proporcional à sua concentração no interior da solução. Assim, pode-se dizer que a corrente é determinada por três etapas: transferência de massa, transferência de carga e reações químicas que podem ocorrer antes ou após a transferência de elétrons (Pacheco *et al.*, 2013).

Como mencionando anteriormente, é por meio da solução de eletrólito suporte que se estabelece o contato elétrico entre os eletrodos. Composta por sais inertes em concentrações relativamente elevadas, essa solução não apenas favorece a condutividade elétrica do sistema, como também mantém a força iônica constante e contribui para o controle de pH (Pacheco *et al.*, 2013).

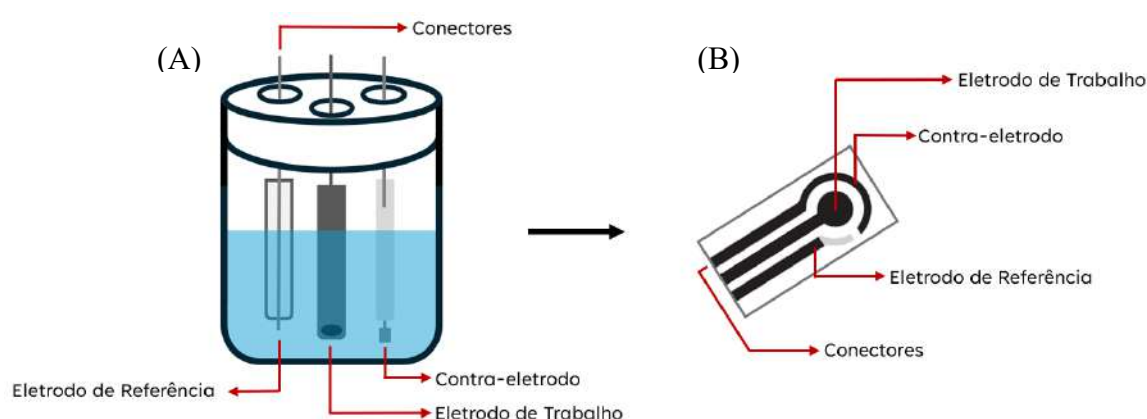
1.4.1 Sensores eletroquímicos impressos

Uma alternativa promissora, que vem ganhando destaque nas análises eletroquímicas, são os sensores impressos, do inglês *screen-printed electrode* (SPE). Esses dispositivos reúnem,

em um único sensor, os três eletrodos necessários: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo, substituindo assim os eletrodos tradicionais, que são utilizados separadamente. Essas duas configurações podem ser observadas na Figura 1-3.

O aparato tradicional da célula eletroquímica, que utiliza três eletrodos separados, opera com volumes na escala de mililitros. Já no caso dos sensores impressos, esse volume pode ser reduzido para a escala de microlitros, contribuindo para a diminuição dos resíduos e da quantidade de amostra e solvente necessários para análise (Paimard; Ghasali; Baeza, 2023).

Figura 1-3 – Célula eletroquímica tradicional (A) e sensor impresso (B).



Fonte: Elaboração própria.

O método de fabricação mais utilizado para os sensores impressos é a serigrafia, devido ao seu baixo custo e simplicidade. Além de apresentarem flexibilidade de manuseio, podendo ser adaptados a dispositivos móveis e transportados com facilidade para aplicações em campo, os SPEs são descartáveis e permitem a modificação da sua superfície de detecção de maneira simples, fazendo com que seu desempenho seja ampliado (Khosrokhavar *et al.*, 2020).

Com objetivo de ampliar a performance do eletrodo de trabalho, destacam-se os estudos voltados para a modificação de sua superfície de detecção (área eletroquimicamente ativa), uma vez que essa estratégia permite amplificar o sinal de corrente elétrica em potenciais menores. Para isso, suspensões de materiais modificadores são depositadas sobre a superfície do eletrodo por meio do método *drop-casting*, formando filmes em camadas que conferem propriedades físico-químicas e eletroanalíticas que não são observadas em eletrodos não modificados. Deve-se destacar que a escolha do material tem como finalidade promover a eletrocatalise das reações de oxirredução do meio, para aumentar a eficiência do sensor (Monteiro; Santos; Júnior; Sussuchi, 2020).

Nesse contexto, a combinação de materiais nanométricos, especialmente nanopartículas inorgânicas, tem ganhado cada vez mais visibilidade. Além do baixo custo, esses materiais são capazes de quantificar a resposta de diferentes analitos, mesmo em concentrações reduzidas. As nanopartículas de cobre (CuNPs), por exemplo, representam uma alternativa promissora, sendo um metal de baixo custo quando comparado a outros. Estudos mostram que o cobre, além de apresentar boa condutividade elétrica, favorece a transferência de elétrons entre o eletrodo e a solução, proporcionando uma boa separação de picos e contribuindo para a redução do sobrepotencial (Kassem *et al.*, 2022). Dessa forma, esse nanomaterial não apenas potencializa sua capacidade de detecção, como também aumenta a seletividade em relação ao analito no meio (Fernandes *et al.*, 2025).

1.4.2 Técnicas de voltametria

Para a aplicação dos sensores eletroquímicos, existem diversas técnicas eletroanalíticas voltamétricas, trazendo destaque para a voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Essas e demais técnicas de voltametria, têm como objetivo a determinação de moléculas eletroativas, usando como base as interações que ocorrem na interface entre a solução que contém o analito de interesse e a superfície do eletrodo de trabalho. Além disso, são classificadas como dinâmicas, tendo em vista de que a célula eletroquímica funciona a partir de uma corrente elétrica não nula, que é medida em função da aplicação de um potencial controlado (Pacheco *et al.*, 2013).

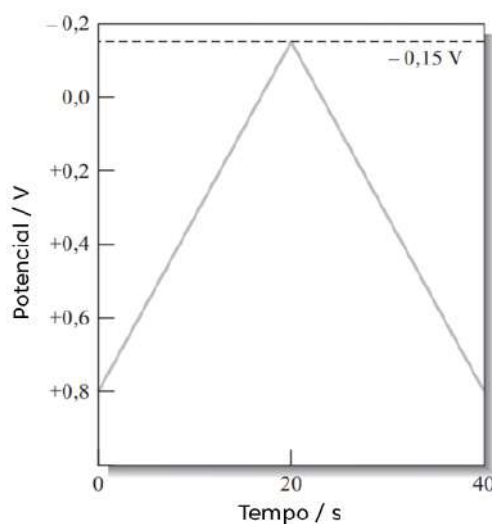
1.4.2.1 Voltametria cíclica

Para análises eletroanalíticas, a voltametria cíclica é capaz de fornecer, de forma rápida, informações sobre os processos redox do meio analisado, tanto em relação à termodinâmica quanto à cinética das reações, permitindo também a obtenção de resultados qualitativos dos processos eletroquímicos que ocorrem no meio (Brett *et al.*, 1996). Além disso, essa técnica se destaca em estudos mecanísticos, uma vez que apresenta como resultado um voltograma baseado no mecanismo redox que o analito sofre na superfície do eletrodo de trabalho (Pacheco *et al.*, 2013).

A varredura de potencial aplicada nessa técnica é realizada inicialmente em uma direção e, em seguida, na direção oposta, enquanto a corrente gerada é continuamente medida. Essa resposta de corrente, obtida com um eletrodo estacionário imerso em uma solução em repouso, é induzida por uma forma de onda triangular, que promove a variação do potencial no sentido

direto e, depois, no inverso. Esse comportamento é ilustrado na Figura 1-4, onde o potencial varia linearmente de -0,8 V até 0,15 V em relação ao eletrodo saturado, ponto em que a direção da varredura é invertida e o potencial retorna ao valor inicial de -0,8 V (Skoog *et al.*, 2006).

Figura 1-4 – Gráfico de potencial em função do tempo da técnica de voltametria cíclica.



Fonte: Adaptado de Skoog *et al.*, 2006.

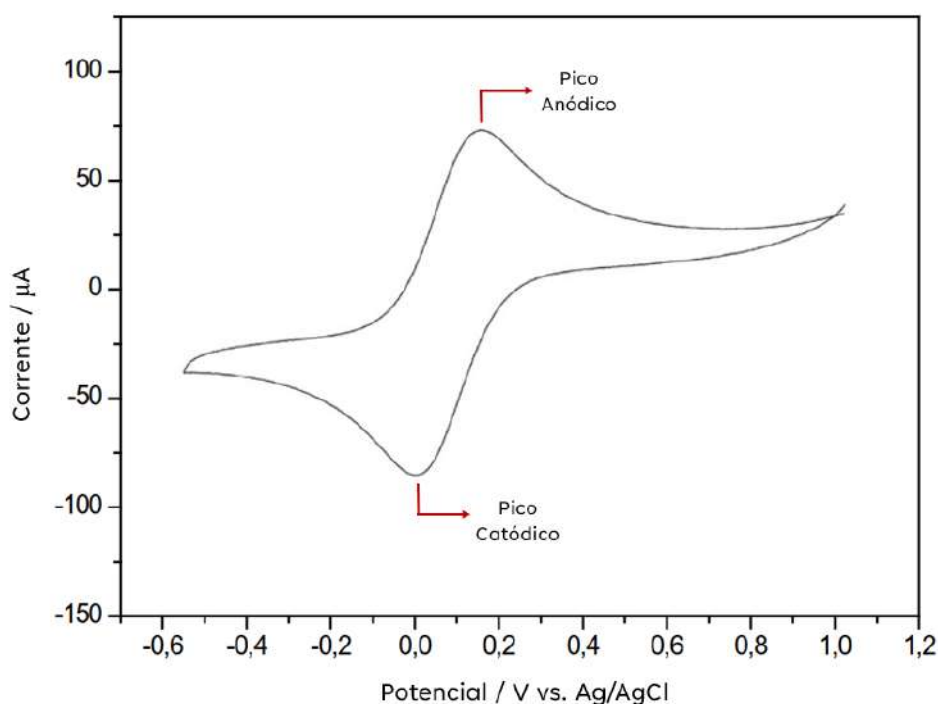
A partir da aplicação de um potencial, realiza-se uma varredura linear desse potencial no eletrodo de trabalho, alternando-o entre valores crescentes e decrescentes dentro de um intervalo definido (Pacheco *et al.*, 2013). Dessa forma, torna-se possível identificar os fenômenos eletroquímicos que o analito sofre durante a análise. Como ilustrado na Figura 1-5, observa-se a varredura tanto no sentido direto quanto no inverso, dentro do intervalo de potencial estabelecido. Essa varredura pode ser realizada em um ou mais ciclos (Brett *et al.*, 1996).

A curva exibe um pico característico, cuja corrente medida é influenciada por dois componentes. O primeiro corresponde a uma variação rápida de corrente, necessária para que a concentração do reagente na superfície do eletrodo atinja o equilíbrio estabelecido pela equação de Nernst. O segundo componente trata-se da corrente normal controlada por difusão, que passa a predominar com o tempo. A corrente inicial diminui rapidamente à medida que a camada de difusão se propaga para regiões progressivamente mais distantes da superfície do eletrodo (Skoog *et al.*, 2006).

Nos estudos de varredura, é possível observar os processos eletroquímicos reversíveis e irreversíveis. A redução de um analito, por exemplo, ocorre com a variação do potencial em

regiões catódicas, ou seja, mais negativas. Nessa faixa, a redução do composto gera um pico de corrente proporcional à sua concentração. Da mesma forma, a oxidação ocorre quando o potencial é varrido no sentido inverso. Para reações reversíveis, as espécies formadas na etapa de redução são oxidadas na varredura inversa, originando um pico simétrico. Já para os casos de reações irreversíveis, apenas ocorre a oxidação ou a redução (Pacheco *et al.*, 2013).

Figura 1-5 – Exemplo de voltamograma de varredura direta e inversa do Ferricianeto de Potássio.



Fonte: Adaptado de Franklin *et al.*, 2016.

Em taxas de varredura mais rápidas, a camada de difusão torna-se menor, resultando em correntes mais elevadas. Para processos reversíveis com espécies redox que se difundem livremente, a Equação 1.1 de Randles-Sevcik mostra que a corrente de pico i_p aumenta linearmente com a raiz quadrada da taxa de varredura. Nesses casos, o equilíbrio eletroquímico é rapidamente estabelecido na interface eletrodo-solução, de modo que a transferência eletrônica não limita a reação de oxirredução, sendo esta controlada unicamente pela difusão da espécie eletroativa (Elgrishi *et al.*, 2017).

$$i_p = 0,446 * n * F * A * C * \left(\frac{n * F * v * D}{RT} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

Onde n é o número de elétrons transferidos no evento redox, A (cm^2) é a área da superfície do eletrodo, D (cm^2/s) é o coeficiente de difusão do analito, e C (mol/cm^3) é a concentração em volume do analito na solução.

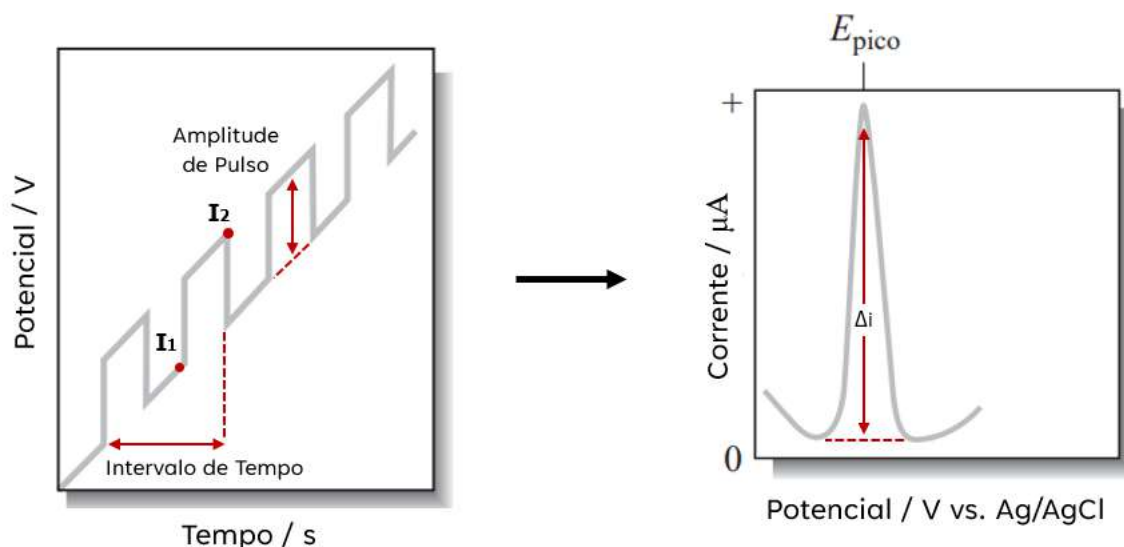
Com isso, a equação de Randles-Sevcik pode ser utilizada para verificar se o analito se encontra livremente difundido em solução. Como algumas espécies podem se adsorver na superfície do eletrodo, é fundamental assegurar que o analito permaneça distribuído de forma homogênea na solução eletrolítica antes de avaliar sua reatividade eletroquímica.

Nessa técnica, vale ressaltar que os principais parâmetros são a voltagem na qual ocorre o pico anódico ou catódico de corrente e o valor da corrente nesse pico. Cada íon presente na solução possui um potencial padrão de reação distinto e, por isso, pode gerar um pico de corrente específico, o que também depende do material utilizado no eletrodo de trabalho (Franklin *et al.*, 2016).

1.4.2.2 Voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry* – DPV) baseia-se na aplicação de pulsos curtos de potencial de amplitude fixa, sobrepostos a uma rampa de potencial contínuo linearmente crescente, aplicada ao eletrodo de trabalho. A corrente é registrada duas vezes: uma imediatamente antes da aplicação do pulso e outra ao final do pulso. Essa dupla medição permite corrigir a corrente capacitiva, o que aumenta significativamente a precisão do sinal analítico. Na prática, a corrente medida antes do pulso (I_1) é atribuída à rampa de potencial contínua, enquanto a corrente medida ao final do pulso (I_2) inclui a contribuição do pulso aplicado. A diferença entre esses dois valores ($I_2 - I_1$) representa a corrente associada ao pulso de potencial. Como resultado, os voltamogramas obtidos apresentam picos de corrente com formato gaussiano, como mostrado na Figura 1-6, refletindo a forma diferencial da técnica. Devido a essa estratégia de medição, a DPV é altamente sensível e capaz de atingir limites de detecção na ordem de 10^{-8} mol/L, sendo amplamente utilizada para a análise de espécies em baixas concentrações (Pacheco *et al.*, 2013; Westbroek, 2005).

Figura 1-6 – Exemplo de voltamograma de pulso diferencial à esquerda e curva diferencial correspondente à direita



Fonte: Adaptado de Skoog *et al.*, 2006.

À medida que a voltagem aumenta de forma linear, observa-se o registro da variação de corrente por pulso, representada por Δi . Esse comportamento gera uma curva diferencial, também conhecida como curva analítica, que é caracterizada pela presença de um pico, conforme ilustrado na Figura 1-6 acima. Nessa técnica, a área do pico (Δi) é proporcional à concentração do analito avaliado (Skoog *et al.*, 2006).

1.5 PROPÓSITO E RELEVÂNCIA DO ESTUDO

Como discutido, o desenvolvimento de métodos para detecção de Imidacloprida em amostras reais é de grande relevância para a saúde pública e ambiental. Por meio do uso das técnicas voltamétricas abordadas na seção 1.4.2, torna-se possível otimizar um sensor impresso para a determinação desse analito, avaliando seu comportamento eletroquímico e os limites de detecção obtidos a partir da curva analítica, além de avaliar sua eficiência na presença de possíveis interferentes no meio. Dessa forma, este estudo aborda o desenvolvimento de um sensor eletroanalítico impresso sensível, descartável, de fácil manuseio e aplicável a análises *in situ*.

2 OBJETIVOS

O presente Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo geral o desenvolvimento de um sensor eletroquímico voltado para a detecção do inseticida Imidacloprida, visando uma determinação mais eficiente do analito.

Além disso, como objetivos específicos, propõe-se o estudo do mecanismo de oxirredução desse inseticida, a avaliação de potenciais interferentes e aplicação do sensor diretamente em amostras reais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Para todas as soluções utilizadas neste estudo, empregaram-se reagentes de grau analítico. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura, proveniente do sistema Merck Milli-Q (Estados Unidos), com resistividade de 18,2 M Ω cm. Já para as soluções em etanol, a preparação foi feita com álcool etílico da marca Synth (Brasil).

Na etapa de fabricação dos eletrodos do sensor, utilizaram-se tintas condutivas de carbono (C2030519P4) e de prata/cloreto de prata (C2130905D3), fornecidas pela Gwent Electronic Materials Ltd. (Reino Unido). Para a confecção dos sensores impressos, utilizou-se o *software* Silhouette Studio 4.4 em conjunto com a impressora de corte CAMEO 4, ambos da marca Silhouette America (Estados Unidos).

Para a caracterização do material de modificação composto de nanopartículas de cobre, empregou-se o microscópio eletrônico analítico JEOL JEM 2100, da JEOL Ltd. (Japão), para a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM). A suspensão foi dispersa em álcool isopropílico e, em seguida, preparada sobre um filme de carbono CF-300-Ni-50. Para a identificação dos compostos presentes no material de modificação, utilizou-se o método de espectroscopia UV-Vis (ultravioleta visível), com auxílio do espectrofotômetro GENESYS 10S da Thermo Scientific (Estados Unidos), utilizando-se uma cubeta de quartzo e etanol absoluto como solvente.

A solução tampão Britton-Robinson (BR) 0,2 mol/L em pH 9 foi utilizada como eletrólito suporte, sendo preparada com ácido bórico (H₃BO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄) e ácido acético (CH₃COOH). O ajuste de pH foi realizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,2 mol/L, e as medições foram feitas com o pHmetro W3B, da BEL Equipamentos Analíticos (Brasil).

Os demais reagentes utilizados neste estudo, como o álcool isopropílico, hidróxido de sódio, nitrato de cobre, PFAS (fluoreto de sulfonila de perfluoro-1-butano), Imidacloprida (IMI), Glifosato (GLI) e Carbendazim (CBZ), assim como os íons metálicos K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha). Para o preparo das soluções padrão, utilizou-se o banho de ultrassom Branson 1510, da Branson Ultrasonics Corporation (Estados Unidos), a fim de garantir a homogeneização das soluções preparadas.

Para as análises voltamétricas, utilizou-se o potenciostado μ AUTOLAB Tipo III e o *software* NOVA 2.1, ambos da marca da Eco Chemie (Holanda).

3.2 SÍNTESE DO MATERIAL DE MODIFICAÇÃO

O material utilizado para modificação do sensor deste trabalho foi preparado conforme descrito por Fernandes *et al.* (2025). A síntese inicial consistiu na obtenção dos CQDots, sigla em inglês para *carbon quantum dots*, para serem empregados posteriormente como catalisadores no processo de formação das nanopartículas de cobre.

Preparou-se uma mistura contendo 25 mL de álcool n-propílico anidro, 5 mL de PFAS e 25 mL de solução aquosa de NaOH 3 mol/L. Essa mistura foi submetida à sonicação por 20 minutos antes da síntese eletroquímica, realizada por cronoamperometria. O sistema eletroquímico empregado foi composto por um potenciostato, duas placas de platina funcionando como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, além de um eletrodo de referência de Ag/AgCl. A reação ocorreu sob corrente de 100 mA e potencial de 7 V por um período de 8 horas, resultando na obtenção dos CQDots-F, denominados CQDots.

Em seguida, as nanopartículas de cobre (CuNPs) foram obtidas a partir da mistura dos CQDots com uma solução na proporção de 2:1 de nitrato de cobre com álcool n-propílico. Essa mistura foi mantida sob agitação constante com agitador magnético durante 24 horas, em condições normais de temperatura e pressão. Após a adição dos CQDots, a solução inicialmente translúcida adquiriu coloração azul, evoluindo para uma coloração amarelada ao final do processo, indicando a formação das nanopartículas de cobre.

3.3 FABRICAÇÃO DO SENSOR IMPRESSO

Com o auxílio do *software* Silhouette Studio 4.4 e da impressora CAMEO 4, os sensores impressos foram confeccionados pelo método de serigrafia, com formato retangular de 1,0 x 3,3 cm, contendo em sua superfície três componentes essenciais: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contra-eletrodo.

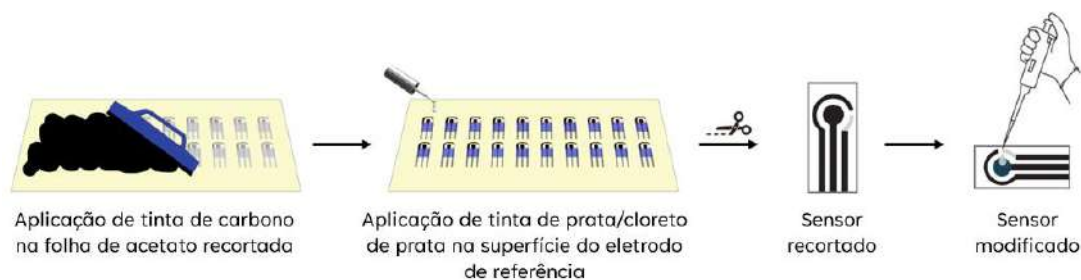
Após a impressão dos cortes nos moldes de vinil em folhas de acetato, aplicou-se cuidadosamente tinta de carbono sobre toda a superfície. Com a tinta seca, uma camada de tinta de prata/cloreto de prata foi adicionada apenas na região correspondente ao eletrodo de referência. Em seguida, as folhas foram secas em estufa a 50 °C por 40 minutos.

Decorridas 24 horas, os sensores foram recortados individualmente e armazenados em local fechado e sem luz, para evitar que possíveis processos oxidativos degradassem a superfície do sensor. O produto final consiste em um sensor impresso com eletrodo de trabalho e contra-eletrodo de carbono, e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata.

A suspensão do modificador, composta por 2 mL de etanol e 2 mg de nanopartículas de cobre sintetizadas, foi submetida a banho ultrassônico por 30 minutos e utilizada para a modificação do eletrodo de trabalho. Realizou-se a modificação por meio do método de *drop-casting*, com a deposição de 10 µL da suspensão na superfície do eletrodo. Após a secagem em dessecador à temperatura ambiente, o eletrodo foi completamente modificado e preparado para as análises.

O esquema de confecção e de modificação do sensor SPE/CQDots/CuNPs é ilustrado na Figura 3-1 abaixo.

Figura 3-1 – Esquema de confecção e modificação dos sensores eletroquímicos.



Fonte: Adaptado de Ariasena et al., 2023.

3.4 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

3.4.1 Eletrólito suporte e avaliação de pH

Para o eletrólito suporte deste estudo, preparou-se uma solução aquosa de tampão usando o método descrito por Britton e Robinson (1931), a partir da mistura de volumes iguais de soluções 0,07 mol/L de ácido bórico (H_3BO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido acético (CH_3COOH). Por conseguinte, para aferir os valores de pH, foi-se adicionando gotas de uma

solução de NaOH 0,2 mol/L à solução, com o auxílio de um pHmetro para controle do pH. Desta maneira, desenvolveu-se quatro soluções tampão, aferidas em pH 7, 8, 9 e 10.

Para o preparo da solução padrão do analito, diluiu-se 2,60 mg de padrão de Imidacloprida em 2,0 mL de álcool isopropílico, utilizando-se um tubo do tipo Eppendorf de 2,0 mL. Em seguida, essa solução foi diluída com solução tampão BR 0,2 mol/L nos diferentes pHs, de modo que a concentração final de IMI fosse de 50 $\mu\text{mol/L}$.

Com as soluções tampão preparadas em diferentes faixas de pH, conduziu-se um estudo experimental com o objetivo de determinar a condição de pH mais favorável para a detecção do analito IMI. As análises foram realizadas utilizando o *software* NOVA 2.1, por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial. Inicialmente, os parâmetros de varredura foram definidos como: amplitude de pulso de 70 mV, velocidade de varredura de 10 mV/s e *step* (incremento de potencial) de 1 mV. Esses parâmetros foram posteriormente otimizados, conforme descrito na seção 3.4.3. Para cada análise, adicionou-se uma alíquota de 50 μL da amostra sobre a superfície do eletrodo impresso, realizando-se a varredura em uma faixa linear de potencial entre -0,8 V e -1,4 V, utilizando o eletrodo modificado com CuNPs. Após os testes com a solução tampão em pH 7, novas varreduras foram realizadas com soluções de pH 8, 9 e 10. Cada análise foi conduzida separadamente, com o preparo adequado dos materiais e o descarte do sensor ao final de cada medida.

3.4.2 Análise de resposta do eletrodo de trabalho modificado

Para avaliar a resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho modificado em comparação ao eletrodo não modificado, foram realizados experimentos voltamétricos utilizando as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, na faixa de potencial de -1,6 V a 0,2 V.

Adicionalmente, para investigar o fenômeno de transporte de massa associado à redução do Imidacloprida (IMI) no sensor SPE/CQDots/CuNPs, foram conduzidas análises por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, variando de 20 a 200 mV/s, em uma faixa de potencial de -1,6 V a 0 V.

Todos os experimentos foram realizados com uma solução padrão de IMI na concentração de 50 $\mu\text{mol/L}$, preparada em tampão Britton-Robinson (BR) 0,2 mol/L, ajustado para pH 9. As medições foram feitas em triplicata, com o objetivo de assegurar a reprodutibilidade dos resultados.

3.4.3 Otimização de parâmetros

Na etapa de otimização dos parâmetros operacionais da varredura, foram avaliados os efeitos do *step*, da amplitude de pulso e da velocidade de varredura sobre a resposta eletroquímica do analito. Assim como as demais análises anteriores, utilizou-se a solução padrão de IMI na concentração de 50 $\mu\text{mol/L}$, preparada em tampão BR 0,2 mol/L, ajustado para melhor condição. Após a aplicação de 50 μL da amostra sobre a superfície do eletrodo do sensor modificado com CuNPs, as varreduras foram realizadas na faixa de -0,8 V e -1,4 V.

A otimização foi realizada em três etapas. Primeiramente, testou-se o parâmetro *step* nos valores de -1, -2, -3, -4 e -5 mV, mantendo-se fixos os demais parâmetros. Em seguida, com o *step* otimizado, avaliou-se a amplitude de pulso nos valores de 10, 20, 30, 40 e 50 mV. Por fim, com ambos os parâmetros ajustados, investigaram-se velocidades de varredura de 5, 10, 15, 20 e 25 mV/s. Todas as análises foram realizadas individualmente, com o preparo adequado dos materiais e descarte do sensor ao término de cada medida.

3.4.4 Construção da curva de calibração

Com todos os parâmetros otimizados, sendo a amplitude de modulação de 50 mV, a velocidade de varredura de 10 mV/s e o potencial de *step* de 1 mV, foi possível realizar a análise da curva analítica. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de IMI com concentração aproximada de 4,13 mmol/L, utilizando álcool isopropílico como solvente. Essa solução foi submetida ao banho de ultrassom para garantir a homogeneização completa da amostra e, posteriormente, realizaram-se diferentes diluições com o eletrólito suporte, tampão BR a 0,2 mol/L em pH 9, com o objetivo de obter uma faixa de concentrações adequada para a construção da curva analítica.

Foram preparadas dez amostras com diferentes diluições da solução estoque, nas seguintes concentrações: 0,06, 0,12, 0,17, 0,22, 0,28, 0,33, 0,38, 0,42, 0,47 e 0,52 $\mu\text{mol/L}$. Durante o experimento, a análise de cada amostra foi realizada mediante a aplicação de uma alíquota de 50 μL diretamente sobre a superfície do sensor eletroquímico como apresentado na Figura 3-2. Após cada medição, procedeu-se ao descarte apropriado do sensor utilizado. Todas as determinações foram conduzidas em triplicata, a fim de assegurar a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados.

As determinações analíticas foram realizadas por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial, em uma faixa de potencial de -0,85 a -1,25 V, utilizando um sensor impresso modificado com CuNPs. Dessa forma, a curva analítica foi construída a partir do aumento

progressivo da concentração de IMI, sendo cada ponto da curva correspondente a uma medida distinta.

Figura 3-2 – Foto apresentando as conexões dos sensores impressos utilizados neste projeto de pesquisa.



Fonte: Elaboração própria.

Com a curva de calibração concluída, deu-se continuidade ao estudo com o cálculo do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) do sensor, conforme a Equação (3.1) e a Equação (3.2) abaixo (Lister, 2005). Para isso, foram realizadas previamente dez varreduras em branco, utilizando apenas o eletrólito suporte, sem a presença do analito, a fim de se obter o desvio padrão médio necessário para os cálculos de LD e LQ.

$$LD = 3,3 * \frac{S_B}{m} \quad (3.1)$$

$$LQ = 10 * \frac{S_B}{m} \quad (3.2)$$

Onde S_B representa o desvio padrão médio obtido nas varreduras em branco, e m corresponde à inclinação da curva de calibração.

3.4.5 Análise de interferentes

A seletividade do sensor SPE/CQDots/CuNPs na detecção de IMI na concentração de 50 $\mu\text{mol/L}$ foi avaliada por meio de experimentos realizados na presença de potenciais interferentes, como os íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de outros pesticidas como Clotianidina (CLD), Glifosato (GLI), Carbendazim (CBZ) e Tiametoxam (TMX). As análises foram conduzidas separadamente, utilizando concentrações de 500 $\mu\text{mol/L}$ para os íons e 100 $\mu\text{mol/L}$ para os pesticidas. Cada ensaio foi realizado em solução tampão BR 0,2 mol/L, pH 9, empregando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. O sinal de corrente obtido na presença exclusiva do IMI foi utilizado como referência (100%), sendo os sinais medidos nas demais análises comparados a esse valor.

3.4.6 Testes em amostras reais

Com o intuito de avaliar a aplicabilidade da metodologia proposta, realizaram-se ensaios de recuperação de IMI em amostras reais de água. Foram coletadas amostras de água da torneira do laboratório deste estudo (Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil), água subterrânea (poço artesiano, Niterói, Brasil) e água do rio (Rio Guandu, Rio de Janeiro, Brasil), as quais foram armazenadas em frascos de vidro âmbar, filtradas em papel de filtro qualitativo e mantidas sob refrigeração, na temperatura de 4 °C, por três dias. Sem tratamento adicional, as amostras de água foram diluídas dez vezes no eletrólito suporte de solução tampão BR 0,2 mol/L, em pH 9, e enriquecidas com IMI nas concentrações de 0, 0,086, 0,280 e 0,430 $\mu\text{mol/L}$. Os experimentos foram conduzidos em triplicata, à temperatura ambiente, e a determinação de IMI em cada amostra foi realizada por voltametria de pulso diferencial, utilizando o sensor eletroquímico baseado em SPE/CQDots/CuNPs.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE COBRE

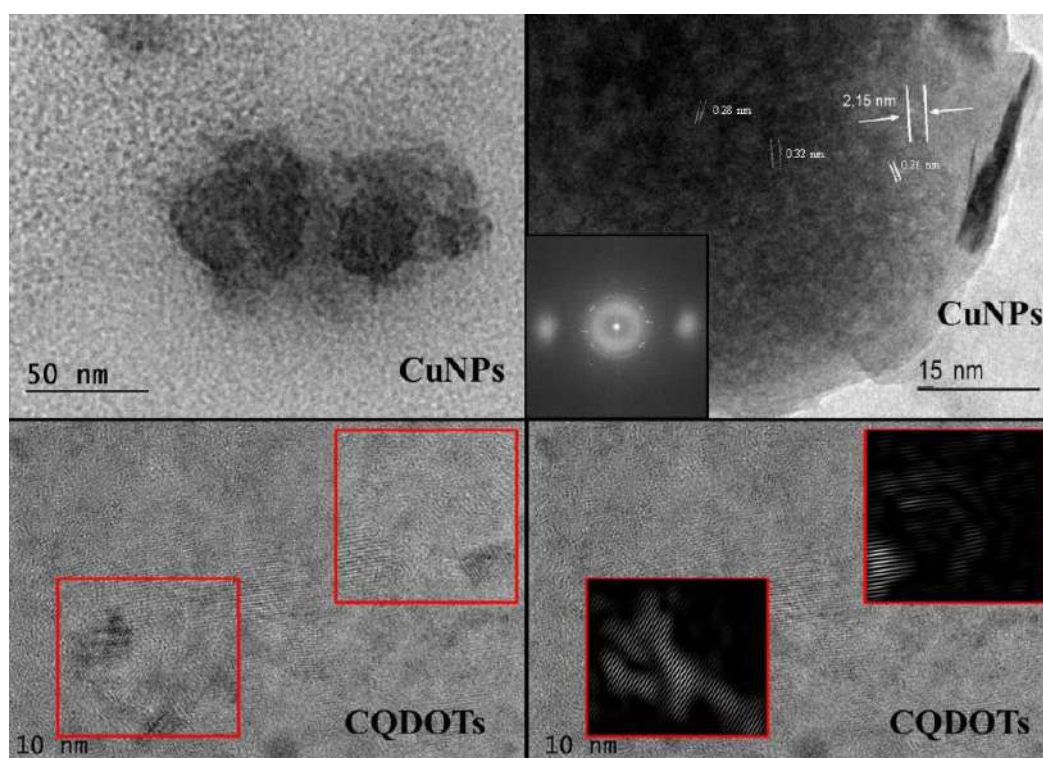
Conforme apresentado por Fernandes *et al.* (2025), a caracterização estrutural do nanomaterial de cobre utilizado na modificação do sensor deste estudo foi realizada por meio das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) e espectroscopia UV-Vis, conforme apresentado na Figura 4-1.

As imagens obtidas por HR-TEM revelam nanopartículas de cobre com tamanho médio de aproximadamente 30 nm, enquanto os CQDots apresentam dimensões em torno de 5nm.

Ademais, a técnica de difração de elétrons de área selecionada (SADE) permitiu a determinação dos espaçamentos interplanares das nanopartículas de cobre, cujos valores observados foram de 0,28, 0,32 e 0,35 nm, além da visualização de sete espaçamentos interplanares com dimensão de 2,15 nm.

Destaca-se que os espaçamentos interplanares observados na suspensão de CuNPs foram superiores aos valores usualmente reportados na literatura para nanopartículas de cobre, que variam entre 0,23 a 0,27 nm. Esse aumento pode estar relacionado à inserção dos CQDots na estrutura das CuNPs. Por sua vez, o espaçamento interplanar cristalino dos CQDots inseridos na nanoestrutura CuNPs/CQDots, de aproximadamente 0,21 nm, apresenta-se de forma característica para nanomateriais de carbono.

Figura 4-1 – Imagens de HR-TEM das CuNPs e CQDots sintetizados.



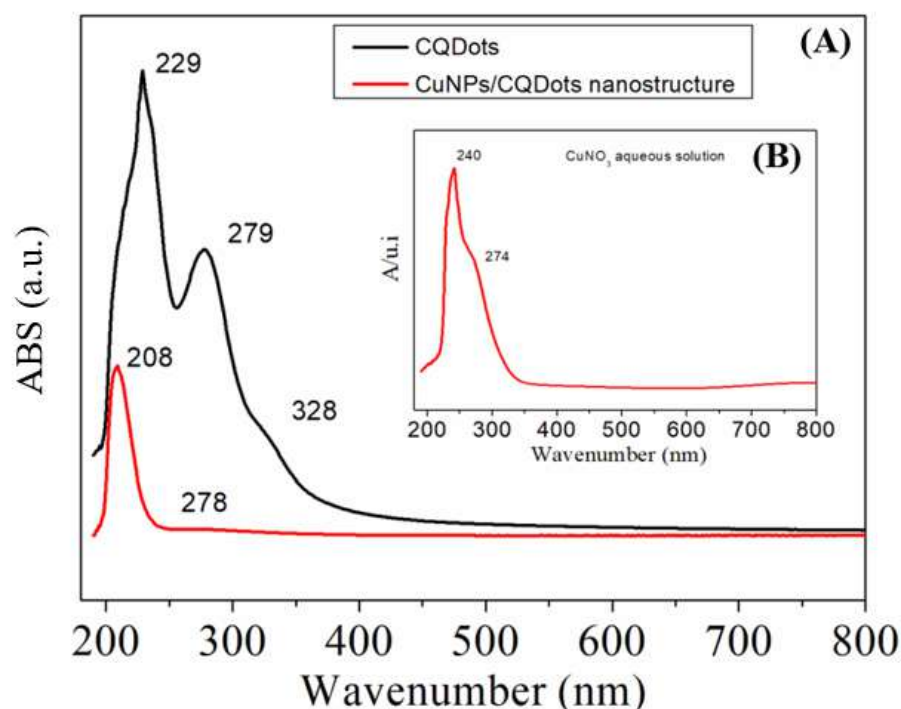
Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

Com base na Figura 4-2 (A), observa-se os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis da nanoestrutura de CuNPs/CQDots, apresentando três bandas em aproximadamente 229, 278 e 328 nm para os CQDots. Essas bandas correspondem, respectivamente, às transições π - π^* das ligações C=C do carbono, às transições n - π^* associadas à formação de estados defeituosos excitados devido à presença de enxofre e flúor nos grupos funcionais da superfície, e ao pico

menos acentuado relacionado à transição $n-\pi^*$ de grupos funcionais contendo oxigênio, flúor e enxofre nas nanopartículas de carbono (Fernandes *et al.*, 2025).

Para as nanopartículas de cobre, o espectro apresenta duas bandas em 208 e 278 nm. A primeira, refere-se às transições $\pi-\pi^*$ das ligações C=C do núcleo de carbono presente nos CQDots dopados com flúor e enxofre, enquanto a segunda possivelmente está relacionada às transições de Brillouin de espécies de CuO (Fernandes *et al.*, 2025). O espectro do precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, apresentado na Figura 4-2 (B), exibe bandas em 240 e 274 nm, atribuídas às transições de elétrons do orbital do O^{2-} (2p) para o orbital do Cu^{2+} (3d) (Tiba *et al.*, 2023).

Figura 4-2 – Imagens do espectro UV-Vis dos CQDots e CuNPs/CQDots (A) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (B).



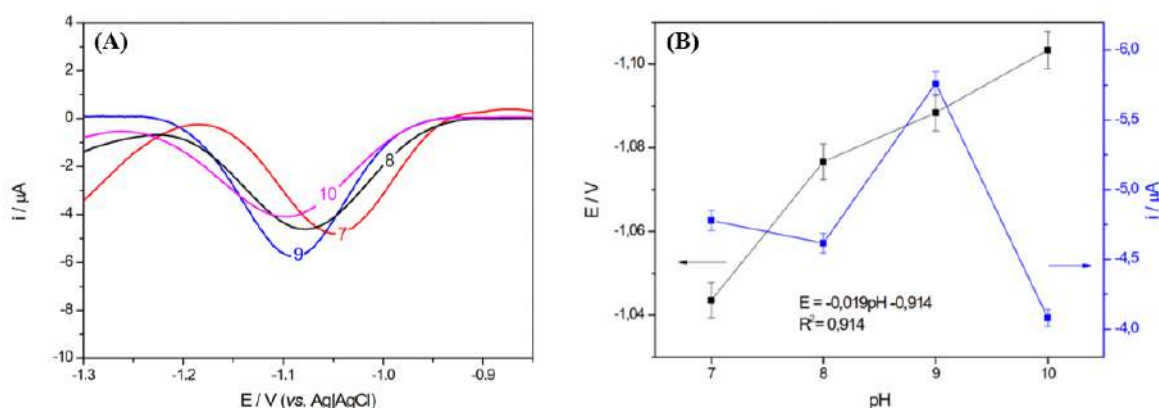
Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

4.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO

4.2.1 Avaliação do efeito do valor de pH do eletrólito suporte

A avaliação do efeito do pH foi realizada utilizando o eletrodo SPE/CQDots/CuNPs, com a concentração de 50 $\mu\text{mol/L}$ de IMI em solução tampão BR 0,2 mol/L, nos pHs 7, 8, 9 e 10. As análises, conduzidas por voltametria de pulso diferencial, apresentaram os resultados mostrados na Figura 4-3 abaixo.

Figura 4-3 – Voltametria de pulso diferencial dos valores de pHs de 7 a 10 (A) e gráfico de pH x potenciais de redução x correntes de pico catódico (B).



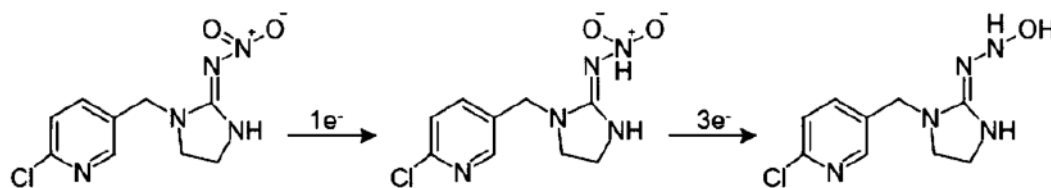
Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

Considerando que o pK_a do Imidacloprida é de aproximadamente 11,12, espera-se que, em pH 9, a molécula esteja predominantemente na forma catiônica (Patil; Bote; Gogate, 2014). Dessa forma, observa-se que a solução tampão BR em pH 9 proporcionou o melhor sinal de pico catódico aferido para a detecção de IMI.

Sendo assim, a escolha desse pH como condição ideal para o eletrólito suporte se justifica tanto pelos resultados experimentais quanto pelo fato de que, em pH 9, o IMI apresenta maior facilidade de interação com o eletrodo, por estar em sua forma de cátion. Além disso, em pH 9 e na ausência de luz, o pesticida apresenta uma meia-vida de aproximadamente um ano (Koshlukova *et al.*, 2006).

A Figura 4-4 apresenta o modelo representativo da redução da molécula de Imidacloprida. Nas análises deste estudo, a determinação ocorre por meio da redução eletroquímica do grupo nitro presente na estrutura do composto. Esse processo envolve a transferência de quatro elétrons, iniciando-se com a redução do grupo nitro a uma hidroxilamina, seguida pela posterior redução dessa hidroxilamina a uma amina (Lezi; Economou, 2015). Além disso, vale ressaltar que a ausência de sinais de oxidação ao se inverter a direção de varredura nas análises eletroquímicas, indica que a redução do IMI trata-se de um processo irreversível.

Figura 4-4 – Esquema representativo da redução da molécula de Imidacloprida.

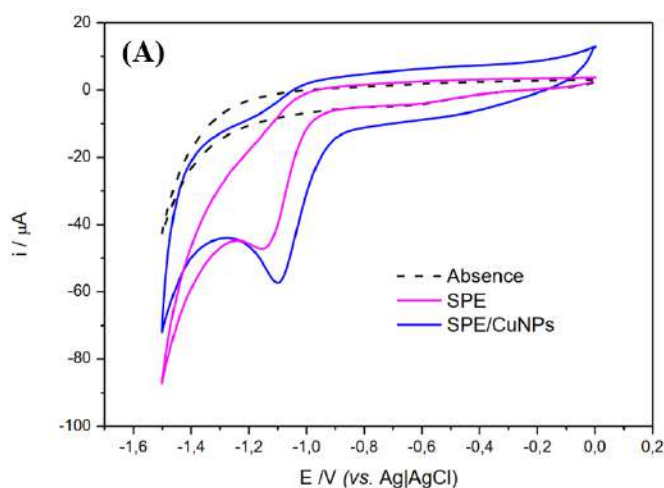


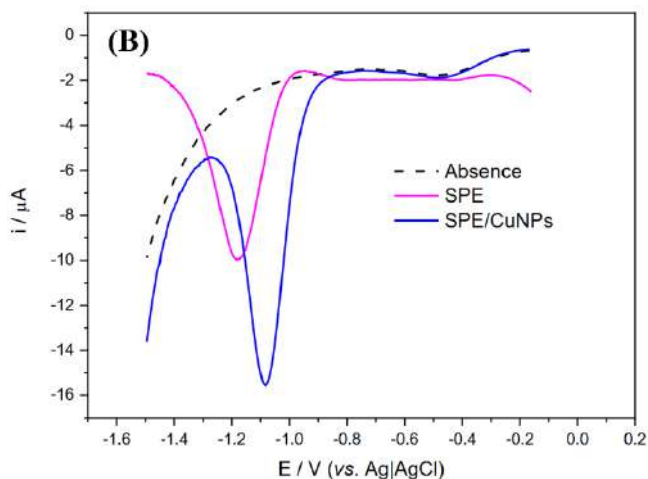
Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

4.2.2 Resposta do eletrodo de trabalho modificado

Para avaliar a resposta do eletrodo de trabalho modificado, foi realizado um estudo comparativo utilizando dois sensores distintos: um sem modificação (SPE) e outro modificado com as nanopartículas de cobre (SPE/CQDots/CuNPs). O experimento foi conduzido com padrão de IMI na concentração de 50 $\mu\text{mol/L}$ em solução tampão BR 0,2 mol/L, em pH 9. A Figura 4-5 apresenta os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial obtidos para os sensores avaliados, ambos demonstrando respostas voltamétricas atribuídas à redução eletroquímica do IMI na superfície do eletrodo.

Figura 4-5 – Voltamograma cíclico (A) e voltamograma de pulso diferencial (B) aplicando os eletrodos de trabalho (SPE e SPE/CQDots/CuNPs) na ausência e presença de IMI.



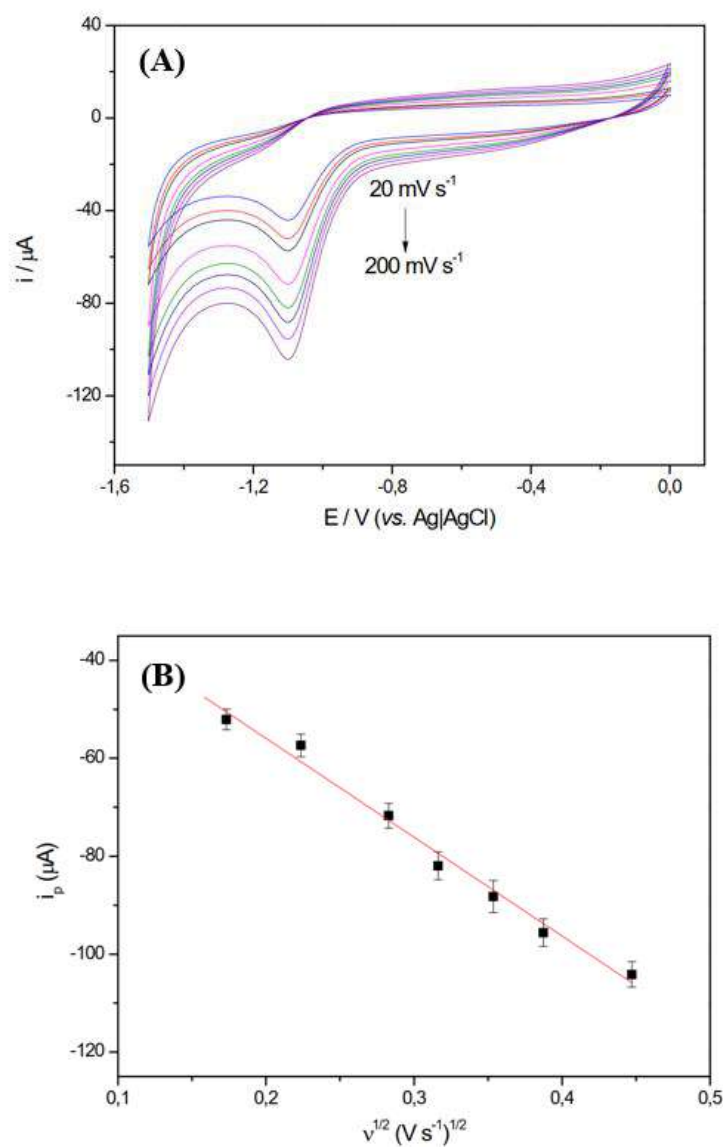


Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

Com a modificação do eletrodo por meio da suspensão de CuNPs, observou-se uma corrente de pico de $-15,55 \mu\text{A}$, representando um aumento de 56% em relação à corrente registrada com o eletrodo sem modificação, de $-9,97 \mu\text{A}$. Esse aumento na resposta do sensor possibilita uma detecção mais eficiente de IMI, além do deslocamento do potencial de pico, que contribui para a mitigação de possíveis interferentes. Dessa forma, conclui-se que o sensor baseado em SPE/CQDots/CuNPs favorece a transferência de elétrons ao reduzir a resistência, o que promove a reação de redução e o aumento do sinal de resposta.

Adicionalmente, com o intuito de compreender o comportamento da redução eletroquímica do analito no sensor SPE/CQDots/CuNPs e identificar o tipo de fenômeno de transporte de massa que governa a reação, foram realizadas análises em diferentes velocidades de varredura para a detecção de $50 \mu\text{mol/L}$ de IMI em solução tampão BR $0,2 \text{ mol/L}$ em pH 9, utilizando a técnica de voltametria cíclica. As velocidades avaliadas abrangeram o intervalo de 20 a 200 mV/s e os voltamogramas obtidos para cada velocidade é apresentado na Figura 4-6 (A). A relação entre a corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) é apresentada na Figura 4-6 (B).

Figura 4-6 – Voltamogramas cíclicos de diferentes velocidades de varredura (20 – 200 mV/s) utilizando o sensor SPE/CQDots/CuNPs na presença de IMI (A) e correlação linear entre (i_p) e a raiz quadrada das velocidades de varredura (B).



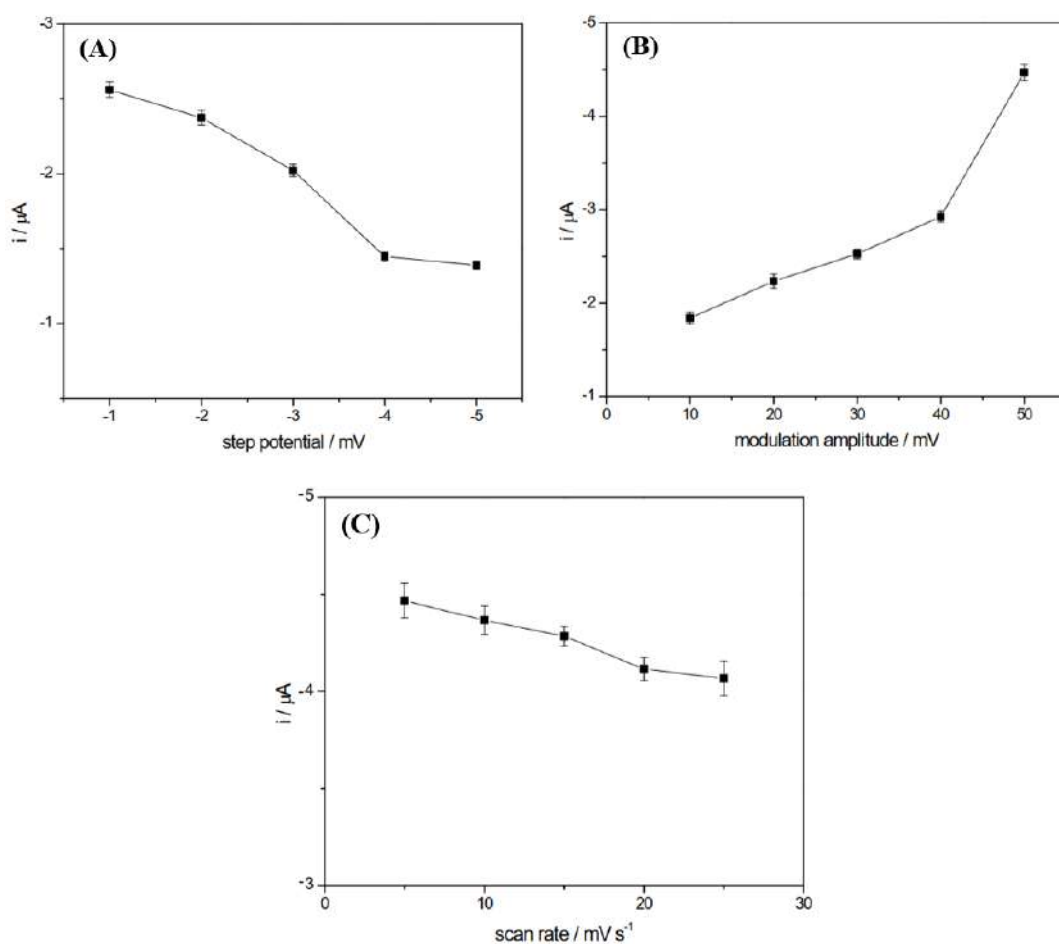
Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

Os resultados obtidos evidenciam um aumento no módulo da corrente de pico proporcional ao aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura. A Figura 4-6 (B) demonstra uma relação linear entre i_p e $v^{1/2}$, com um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,991, descrita pela equação $i_p (\mu\text{A}) = -201,9 v^{1/2} (\text{V/s})^{1/2} - 15,54$. Sendo assim, esses dados indicam que o processo de difusão é o principal responsável por controlar a cinética da reação no sensor SPE/CQDots/CuNPs.

4.2.3 Otimização de parâmetros

Para aprimorar a sensibilidade do método utilizado, foi realizado um estudo voltado à otimização dos parâmetros da técnica de DPV aplicados ao processo de redução do IMI. Para isso, foram avaliados os seguintes parâmetros: potencial de *step*, amplitude de pulso e velocidade de varredura. A solução de IMI (50 $\mu\text{mol/L}$) em tampão BR 0,2 mol/L (pH 9) foi submetida a *steps* de -1, -2, -3, -4, e -5 mV, amplitudes de pulso de 10, 20, 30, 40 e 50 mV, e velocidades de varredura de 5, 10, 15, 20 e 25 mV/s. Os resultados correspondentes a cada parâmetro estão apresentados na Figura 4-7 (A), (B) e (C), respectivamente.

Figura 4-7 – Parâmetros de DPV do sensor SPE/CQDots/CuNPs: *step* de -1 a -5 mV (A), amplitude de pulso de 10 a 50 mV (B) e velocidade de varredura de 5 a 25 mV/s (C), na presença de IMI.



Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

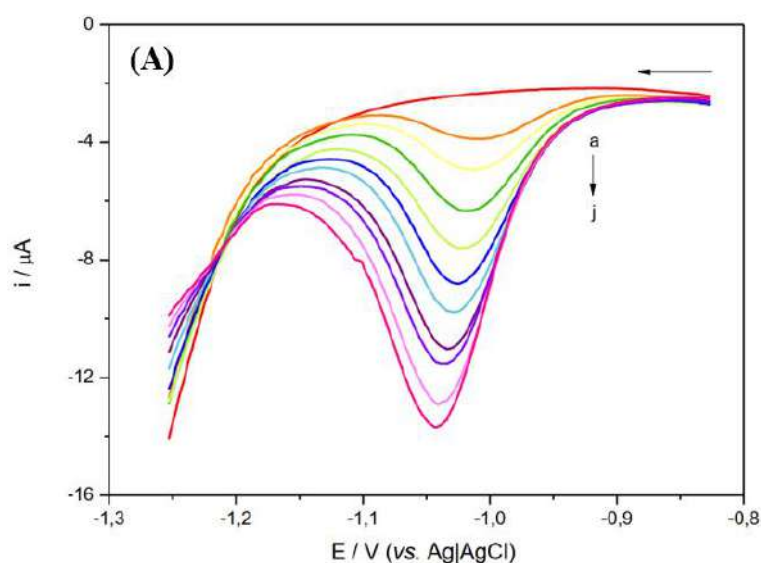
De acordo com os dados obtidos, o melhor desempenho analítico foi alcançado com step de -1 mV, amplitude de pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 5 mV/s. Assim, esses valores foram adotados como parâmetros ideais para a continuidade dos experimentos.

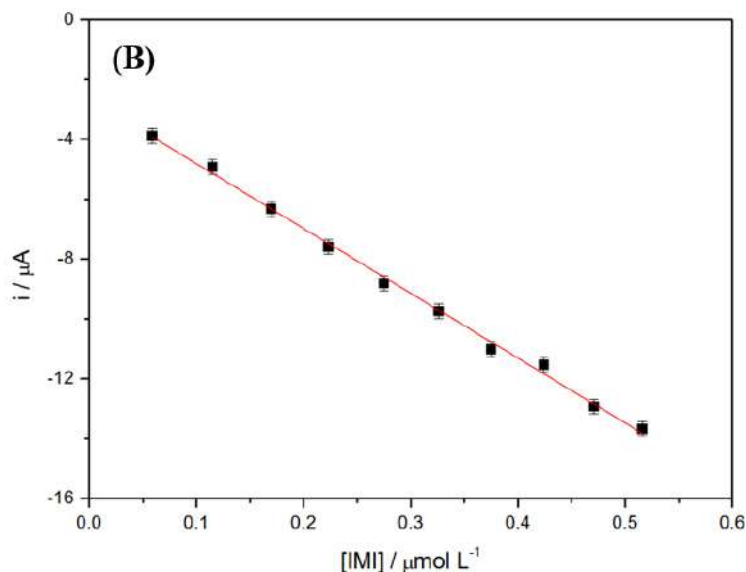
A amplitude de pulso, nesse contexto, atua como um parâmetro adicional aplicado a cada *step*. Os três parâmetros otimizados contribuem significativamente para o aprimoramento da resposta do eletrodo SPE/CQDots/CuNPs na detecção de IMI, promovendo maior sensibilidade do método, uma vez que minimizam o efeito da corrente capacitiva na superfície do eletrodo, evitando perdas na eficiência da detecção.

4.2.4 Construção da curva analítica

O estudo do comportamento da curva analítica teve como objetivo determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do eletrodo desenvolvido nesta pesquisa. Portanto, após a caracterização eletroquímica e a otimização dos parâmetros de DPV, foi possível obter a curva de calibração para detecção de IMI, construída a partir de concentrações crescentes do analito na célula eletrolítica e dos sinais de corrente de picos catódicos. Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para essas diferentes concentrações de IMI utilizando o sensor SPE/CQDots/CuNPs estão ilustrados na Figura 4-8 (A).

Figura 4-8 – Voltamogramas de pulso diferencial (A) para diferentes concentrações de IMI: 0,06 (a), 0,12 (b), 0,17 (c), 0,22 (d), 0,28 (e), 0,33 (f), 0,38 (g), 0,42 (h), 0,47 (i) e 0,52 $\mu\text{mol/L}$ (j), utilizando SPE/CQDots/CuNPs em solução tampão BR 0,2 mol/L (pH 9, n=3), e gráfico de corrente (i) em função das concentrações de IMI (B).





Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

Com base nos resultados da curva construída utilizando uma faixa de concentração de 0,06 a 0,52 $\mu\text{mol/L}$, elaborou-se o gráfico da curva de calibração apresentado na Figura 4-8 (B), relacionando os valores de corrente (i) obtidos com as respectivas concentrações de IMI. A curva demonstrou uma relação linear entre as concentrações e a intensidade do pico, com intervalo dentro da faixa de concentração analisada.

A equação da reta obtida foi $i_p (\mu\text{A}) = -21,65 [\text{IMI}] - 2,65$, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,997$, indicando forte correlação entre os dados experimentais e a linha de regressão, além de boa repetibilidade e sensibilidade do método.

Para o cálculo do LD e do LQ, utilizou-se a Equação (3.1) e a Equação (3.2), nas quais foi aplicado o coeficiente angular da curva apresentada na Figura 4-8 (B). Sendo assim, os valores obtidos foram 10,8 nmol/L para o LD e 36,1 nmol/L para o LQ.

4.2.5 Desempenho do método

O desempenho do sensor SPE/CQDots/CuNPs desenvolvido neste trabalho foi avaliado em comparação com outros sensores eletroquímicos descritos na literatura para a detecção de Imidacloprida. Conforme mostrado na Tabela 4-1, observou-se que o sensor baseado em SPE/CQDots/CuNPs apresenta uma faixa linear mais ampla, de 0,06 a 0,52 $\mu\text{mol/L}$, e um limite de detecção de mais baixo em relação aos sensores eletroquímicos previamente reportados. Esses resultados evidenciam sua elevada sensibilidade e eficiência analítica. Além disso, a simplicidade do método de fabricação contribui para sua viabilidade prática. A relevância desse sensor se destaca no contexto da proteção ambiental, considerando a crescente demanda por

tecnologias capazes de controlar e monitorar contaminantes e substâncias bioacumulativas, como o IMI. Sendo assim, por apresentar um limite de detecção inferior ao de estudos recentes, o sensor desenvolvido demonstra maior aplicabilidade e sensibilidade para a detecção de concentrações mais baixas em matrizes aquosas.

Tabela 4-1 – Comparação entre o eletrodo SPE/CQDots/CuNPs e eletrodos reportados na literatura.

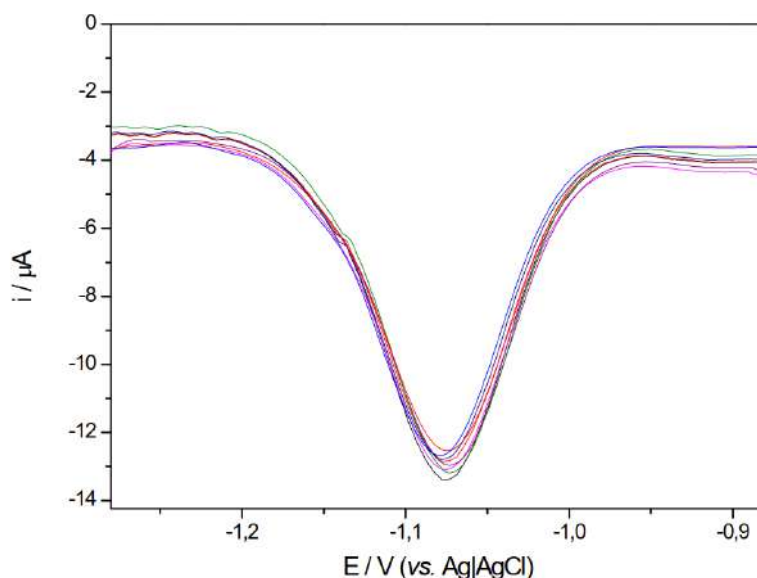
Eletrodo ¹	Técnica aplicada	Faixa linear (μmol/L)	LD (μmol/L)	Referência
GO/GCE	SWV	10-200	7,9	Urbanová <i>et al.</i> , 2017.
MWCNTs/pAsp/GCE	LSV	59,8-59845	44,98	Liu <i>et al.</i> , 2014.
h-MoO ₃ HRs/GCE	DPV	38,7-132	5,99	Kamble <i>et al.</i> , 2021.
RGO/MnPc/GCE	CV	25-250	6,5	Paula <i>et al.</i> , 2020.
BDD	SWV	30-200	8,6	Brahim <i>et al.</i> , 2016.
GCE/N/Cu-HPC	DPV	0,5-60	0,026	Wang <i>et al.</i> , 2021.
WS ₂ /GCE	CV	10-90	0,28	Haritha <i>et al.</i> , 2023.
β-CD/MWCNTs/MEA	DPV	5,0-100	0,63	Zhang <i>et al.</i> , 2019.
MWCNTs/GCE	SWV	0,24-3,50	0,41	Paiva <i>et al.</i> , 2018.
MC/SPE	DPV	0-1000	2,54	Kaewket <i>et al.</i> , 2023.
Ag@Meso-C/Hematite Ore/GCE	LSV	63-870	1,06	Rashed <i>et al.</i> , 2022.
SPE/CQDots/CuNPs	DPV	0,06-0,52	0,0108	Este estudo

Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

¹ GCE: eletrodo de carbono vítreo; GO: óxido de grafeno; MWCNTs/pAsp: filme composto de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com poli(ácido aspártico); h-MoO₃ HRs: síntese solvotérmica assistida por líquido iônico (brometo de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]⁺ [Br]⁻) de microbastões ocos de óxido de molibdênio hexagonal; RGO/MnPc: óxido de grafeno reduzido e ftalocianina de manganês (II); BDD: diamante dopado com boro; Cu-HPC: composto de carbono macroporoso, mesoporoso e microporoso com cobre; WS₂: folhas (*nanosheets*) de dissulfeto de tungstênio; β-CD/MWCNTs/MEA: β-ciclodextrina; MEA: matriz de microeletrodos; MWCNTs: nanotubos de carbono de paredes múltiplas; MC/SPE: eletrodos serigrafados de carbono microporoso; Ag@Meso-C/Hematite Ore: nanocompósito ternário de nanopartículas de prata/carbono mesoporoso/minério de hematita; CV: voltametria cíclica; DPV: voltametria de pulso diferencial; SWV: voltametria de onda quadrada; LSV: voltametria de varredura linear.

Além disso, a estabilidade do sensor foi verificada a partir de medições com cinco eletrodos armazenados por quinze dias à temperatura ambiente (25 °C), em ambiente seco e protegido da luz, resultando em um desvio padrão relativo (DPR) de 4,83%. Analogamente, analisou-se também a reprodutibilidade dos sensores, com oito eletrodos distintos, obtendo-se um DPR de 2,18%. Todos os testes foram realizados utilizando solução tampão BR 0,2 mol/L (pH 9), contendo 50,0 $\mu\text{mol/L}$ de IMI. Os resultados podem ser observados na Figura 4-9 abaixo.

Figura 4-9 – Oito repetições de DPV na presença de IMI em eletrodos SPE/CQDots/CuNPs diferentes.



Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

4.2.6 Análise de interferentes

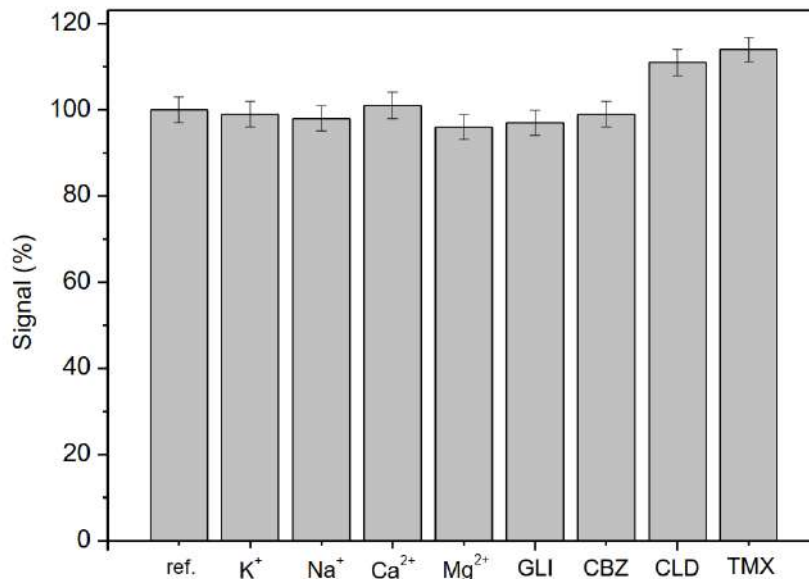
Considerando que a presença de interferentes pode comprometer a sensibilidade e a seletividade do sensor, este estudo avaliou os efeitos de diferentes substâncias potencialmente interferentes, incluindo os íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na concentração de 500 $\mu\text{mol/L}$, e os pesticidas Glifosato (GLI), Carbendazim (CBZ), Clotianidina (CLD) e Tiametoxam (TMX) a 100 $\mu\text{mol/L}$. A análise para cada interferente foi realizada na presença de 50 $\mu\text{mol/L}$ de IMI como analito de referência (100%), utilizando-se o sensor eletroquímico SPE/CQDots/CuNPs. Os resultados obtidos encontram-se no histograma apresentado na Figura 4-10.

Os íons selecionados foram escolhidos por sua ampla ocorrência nas matrizes aquosas analisadas neste estudo. Os dados dessa análise indicam que esses íons não interferem na

detecção de IMI, pois não sofrem redução na faixa de potencial aplicada. De forma semelhante, os pesticidas GLI e CBZ, que apresentam comportamento eletroquímico oxidativo, não influenciaram na resposta do sensor, já que este é baseado em processos de eletroredução, ou seja, reações catódicas. Com isso, existe uma limitação significativa quanto a possibilidade de interferentes, uma vez que as substâncias que passam exclusivamente por oxidação não afetam o desempenho desse dispositivo.

Entretanto, nas análises com CLD e TMX foram observadas variações de 11% e 14%, respectivamente. Embora esses interferentes estejam em concentrações duas vezes superiores à do IMI, os resultados sugerem que pesticidas pertencentes à classe dos neonicotinóides interferem entre si na resposta do sensor desenvolvido. Essa interferência pode ser atribuída à semelhança entre os potenciais de eletroredução do CLD, TMX e IMI, situados entre -0,9 e -1,1 V, o que se deve à presença de grupos químicos similares responsáveis pela transferência de elétrons.

Figura 4-10 – Comparação entre o sinal de resposta obtido (em %) para a amostra na ausência (ref.) e na presença dos interferentes.



Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

4.2.7 Testes em amostras reais

Conforme citado na seção 3.4.6, o sensor baseado em SPE/CQDots/CuNPs teve seu desempenho analítico avaliado para a detecção de Imidacloprida em amostras de água da torneira, de rio e subterrânea. Três concentrações do analito (0,086; 0,280 e 0,430 $\mu\text{mol/L}$)

foram adicionadas a cada amostra, conforme apresentado na Tabela 4-2. Os resultados indicaram excelente desempenho do sensor nas diferentes matrizes aquosas, com valores de desvio padrão relativo (DPR) entre 0,36 e 3,81% e taxas de recuperação variando de 98,0 a 101,2%, evidenciando elevada precisão e exatidão. A alta sensibilidade e a resposta consistente em diferentes tipos de amostras reforçam o potencial do sensor como uma ferramenta eficiente para o monitoramento ambiental, especialmente na detecção *in situ* de Imidacloprida em fontes de água contaminadas.

Tabela 4-2 – Resultados da determinação de Imidacloprida em amostras ambientais.

Amostra	IMI adicionado ($\mu\text{mol/L}$)	IMI detectado ($\mu\text{mol/L}$)	DPR (%)	Recuperação \pm DP (%)
Água da torneira	0,000	Não detectado	-	-
	0,086	0,087	3,04	$101,2 \pm 3,06$
	0,280	0,279	0,55	$99,6 \pm 0,75$
	0,430	0,429	0,36	$99,8 \pm 0,35$
Água de rio	0,000	Não detectado	-	-
	0,086	0,084	3,81	$98,0 \pm 3,74$
	0,280	0,275	1,08	$99,3 \pm 1,10$
	0,430	0,429	0,48	$99,9 \pm 0,51$
Água subterrânea	0,000	Não detectado	-	-
	0,086	0,087	3,81	$100,7 \pm 1,76$
	0,280	0,279	1,08	$99,9 \pm 0,74$
	0,430	0,432	0,48	$100,4 \pm 0,56$

Fonte: Fernandes *et al.*, 2025.

5 CONCLUSÃO

Em suma, este trabalho alcançou o objetivo de desenvolver um sensor eletroquímico voltado para a detecção do inseticida Imidacloprida, com foco na obtenção de uma metodologia analítica mais rápida e eficiente. Além disso, foram abordados o estudo do mecanismo de oxirredução do analito, a avaliação de potenciais interferentes e a aplicação direta do sensor em amostras reais.

O sensor descartável SPE/CQDots/CuNPs apresentou desempenho eficiente e confiável na detecção de IMI em matrizes ambientais. Sua estrutura porosa e rugosa, associada à modificação com CuNPs, favoreceu a adsorção do analito e proporcionou maior sensibilidade ao sistema. Os resultados obtidos indicaram uma ampla faixa linear de detecção entre 0,06 e 0,52 $\mu\text{mol/L}$, um limite de detecção de 10,8 nmol/L e um limite de quantificação de 36,1 nmol/L. Além disso, a análise de interferência evidenciou a seletividade do sensor na presença de íons e outros pesticidas.

Dessa forma, este trabalho contribui para o avanço de métodos analíticos sensíveis, utilizando sensores descartáveis de fácil manuseio e aplicáveis em análises *in situ*. Além do potencial para monitoramento ambiental e uso na agricultura, os resultados obtidos podem incentivar a formulação de políticas públicas e assegurar o cumprimento de legislações voltadas para o controle da aplicação de Imidacloprida, com foco na preservação da saúde pública e do meio ambiente.

6 REFERÊNCIAS

- Ariasena, E. et al. Screen-Printed Carbon Electrode Fabrication Method for Electrochemical Biosensor Application, 2023.
- Brahim, M. et al. Electrochemical behavior and analytical detection of imidacloprid insecticide on a BDD electrode using square-wave voltammetric method. *Chinese Chemical Letters*, v. 27, p. 666–672, 2016.
- Brett, A. M; Brett, C.M.A. *Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações*. Coimbra, Livraria Almedina, 1996.
- Elgrishi, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v. 95, n. 2, p. 197–206, 3 nov. 2017.
- Ensley, S. M. Neonicotinoids. *Veterinary Toxicology*, p. 521–524, 2018.
- Fernandes, Julia et al. A highly sensitive disposable electrochemical sensor based on copper nanoparticles for pesticide imidacloprid determination in contaminated water sources. *Environmental Science: Water Research & Technology*, [S.l.], 2025.
- Franklin R. K. et al. Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, [s.l.] Elsevier Science Direct, 2016.
- Gervais, J. A.; Luukinen, B.; Buhl, K.; Stone, D. 2010. Imidacloprid General Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. Disponível em: npic.orst.edu/factsheets/imidagen.html.
- Haritha, V. S.; KUMAR, S. R. S.; RAKHI, R. B. WS₂-nanosheet-modified electrodes as an efficient electrochemical sensing platform for the nonenzymatic detection of the insecticide imidacloprid. *ACS Omega*, v. 8, p. 8695–8702, 2023.
- Jeschke, P. et al. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n. 7, p. 2897–2908, 13 abr. 2011.
- Kaewket, K.; NGAMCHUEA, K. Microporous carbon for fast and simple electrochemical detection of imidacloprid insecticide in fruit and water samples. *RSC Advances*, v. 13, p. 23955–23961, 2023.
- Kamble, B. B. et al. Ionic liquid assisted synthesis of h-MoO₃ hollow microrods and their application for electrochemical sensing of Imidacloprid pesticide in vegetables. *Journal of Molecular Liquids*, v. 324, p. 115119, 2021.
- Kassem, M. Sensor based on Copper Nanoparticles Modified Electrochemically Activated Glassy Carbon Electrode for Paracetamol Determination. *International Journal of Electrochemical Science*, abr. 2022.
- Khosrokhavar, R. et al. Screen-printed carbon electrode (SPCE) modified by molecularly imprinted polymer (MIP) nanoparticles and graphene nanosheets for determination of sertraline antidepressant drug. *Microchemical Journal*, v. 159, p. 105348, 1 dez. 2020.

Koshlukova, S. E. et al IMIDACLOPRID RISK CHARACTERIZATION DOCUMENT DIETARY AND DRINKING WATER EXPOSURE. Department of Pesticide Regulation. [s.l: s.n.], 2006.

Lezi, N.; Economou, A. Voltammetric determination of neonicotinoid pesticides at disposable screen-printed sensors featuring a sputtered bismuth electrode. *Electroanalysis*, v. 27, p. 2313–2321, 2015.

Lister, A. S. Validation of HPLC methods in pharmaceutical analysis. *Separation Science and Technology*, v. 6, p. 191–217, 2005.

Liu, J. et al. Sensitive determination of pesticide imidacloprid using a glassy carbon electrode modified with a film composed of multi-walled carbon nanotubes and poly(aspartic acid). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 94, p. 884–900, 2014.

Mode of Action Classification | Insecticide Resistance Management. Disponível em: <https://irac-online.org/mode-of-action/classification-online/>.

Monteiro, M.; Santos Júnior, J. C.; Sussuchi, E. Electrochemistry: Modified Electrodes and their Potentialities. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 5, p. 1145–1160, 2020.

National Center for Biotechnology Information (2025). PubChem Compound Summary for CID 86287518, Imidacloprid, 10 jun. 2025. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Imidacloprid>.

Pacheco, W. F. et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 516–537, ago. 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

Paimard, G.; Ghasali, E.; Baeza, M. Screen-Printed Electrodes: Fabrication, Modification, and Biosensing Applications. *Chemosensors*, v. 11, n. 2, p. 113, 3 fev. 2023.

Paiva, W. D. A. et al. Electroanalysis of imidacloprid insecticide in river waters using functionalized multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 165, n. 13, p. B533–B539, 2018.

Parecer Imidacloprid — Ministério da Agricultura e Pecuária, 18 maio 2022. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/Parecer2_2021_Imida.pdf/view.

Patil, P. N.; Bote, S. D.; Gogate, P. R. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 5, p. 1770–1777, set. 2014.

Paula, S. A.; Ferreira, O. A. E.; César, P. A. Determination of imidacloprid based on the development of a glassy carbon electrode modified with reduced graphene oxide and manganese (II) phthalocyanine. *Electroanalysis*, v. 32, p. 86–94, 2020.

Rashed, M. A. et al. Highly sensitive and selective electrochemical sensor for detecting imidacloprid pesticide using novel silver nanoparticles/mesoporous carbon/hematite ore

ternary nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, p. 108364, 2022.

Silva, M. B. et al. Efeitos do imidacloprido sobre o comportamento das abelhas *Scaptotrigona postica* Latreille, 1807 (Hymenoptera, Apidae). *Revista Ciência, Tecnologia & Ambiente*, v. 3, n. 1, p. 21–28, 2016.

Skoog, D. A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª edição norte-americana. São Paulo: Thomson, 2006.

Tiba, D. Y. et al. Copper oxide nanostructures with nanoneedles shape obtained by direct reaction with nitrogen-doped carbon quantum dots: development of an electrochemical sensor to glyphosate. *Journal of Materials Science*, v. 58, n. 31, p. 12569–12583, 1 ago. 2023.

Tudi, M. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 18, n. 3, 27 jan. 2021.

Urbanová, V. et al. A facile graphene oxide based sensor for electrochemical detection of neonicotinoids. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 89, p. 532–537, 2017.

USEPA, O. Aquatic Life Benchmarks and Ecological Risk Assessments for Registered Pesticides. Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/aquatic-life-benchmarks-and-ecological-risk>.

Wang, Q. et al. Macro-meso-microporous carbon composite derived from hydrophilic metal-organic framework as high-performance electrochemical sensor for neonicotinoid determination. *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, 123663, 2021.

Watanabe, E. Review on Current Analytical Methods with Chromatographic and Nonchromatographic Techniques for New Generation Insecticide Neonicotinoids. InTech eBooks, 5 jan. 2012.

Westbroek, P. Electrochemical methods. *Analytical electrochemistry in textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing, cap. 2, p. 37-69, 2005.

Zhang, D.; LU, S. Human exposure to neonicotinoids and the associated health risks: A review. *Environment International*, v. 163, p. 107201, maio 2022.

Zhang, W. et al. A β -CD/MWCNT-modified microelectrode array for rapid determination of imidacloprid in vegetables. *Food Analytical Methods*, v. 12, p. 2075–2083, 2019.