UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Milena Elias Teixeira

Aplicação do eletrodo de diamante dopado com boro modificado pelo método Sol-Gel para determinação e degradação de carbaril

São Carlos

2012

Milena Elias Teixeira

Aplicação do eletrodo de diamante dopado com boro modificado pelo método Sol-Gel para determinação e degradação de carbaril

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

São Carlos

2012

DIREITO DE REPRODUÇÃO

A consulta a este documento fica condicionada na aceitação das seguintes condições de uso: este trabalho é somente para uso privado de atividades de pesquisa e ensino. Não é autorizada sua reprodução para quaisquer fins lucrativos. Esta reserva de direitos abrange a todos os dados do documento bem como seu conteúdo. Na utilização ou citação de partes do documento é obrigatório mencionar nome da pessoa autora do trabalho.

Aos meus pais, José Roberto e Frô, com todo amor e carinho

Aos meus irmãos Andre e Rafael

A Deus

AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, por esses anos de amizade, pelo apoio incondicional, pela orientação e por ter participado efetivamente na minha formação.*
- *Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, pela amizade, pela orientação no mestrado e pela transmissão de conhecimentos.*
- *Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade.*
- *Ao Dr. Marcelo L. Calegaro, pela amizade, pela paciência e por ter me guiado no trabalho do laboratório desde a minha chegada ao mesmo.*
- *Ao João Tiengo, pela amizade e pela presteza em ajudar sempre que necessário, fazendo com que tudo funcione no laboratório.*
- *Aos meus pais, pelo amor incondicional, paciência e excelente exemplo que sempre me brindaram, sem os quais eu não poderia jamais ter chegado até aqui.*
- *Aos meus irmãos queridos, pelo amor, pela paciência, compreensão e apoio nas minhas decisões.*
- *Ao Paulo Eduardo Cazão Caporasso, pelo amor, companheirismo, paciência, pela amizade e por fazer parte da minha vida.*
- *Aos amigos e amigas do GMEME, alunos e ex-alunos, por todos os momentos especiais vividos no grupo, em especial à Claudia, Raquel, Jaqueline, Lívia, Sara, Gustavo, Giancarlo, Katlin, Hugo, Mauro, Valber, Andressa, Josiane, Renata, Rafael, Inês, Fabiano, Juliana, Eliana, Andréia, Alexandra e Robson.*
- *A todas as amizades que conquistei em São Carlos, que foram essenciais durante minha vida nesta cidade, em especial às amigas de república: Paula, Vivian, Do Sim e Monize.*
- *Aos meus amigos e amigas do Grupo Diversidade. Obrigada pelos incríveis momentos nos palcos e pelo amor à dança. Jamais me esquecerei de vocês.*
- *A todos os meus amigos, desde a infância, de Porto Ferreira.*
- *Aos meus grandes amigos da Turma 98 e Agregados.*
- *Aos meus amigos e aos professores do IQ da UNESP-Araraquara.*
- *À Silvia, à Andréia e ao Gustavo da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e eficiência.*
- *A Deus, por todos os momentos da minha vida.*
- *Ao CNPq, pela bolsa de doutorado.*
- *À USP e ao IQSC, pela excelente infraestrutura.*

Veja...
Não diga que a canção está perdida,
Tenha fé em Deus, tenha fé na vida,
Tente outra vez!

Beba...
Pois a água viva ainda está na fonte,
Você tem dois pés para cruzar a ponte,
Nada acabou!

Tente...
Levante sua mão sedenta e recomece a andar,
Não pense que a cabeça aguenta se você parar.
Há uma voz que canta,
uma voz que dança,
uma voz que gira,
Bailando no ar!

Queira...
Basta ser sincero e desejar profundo,
Você será capaz de sacudir o mundo, vai,
Tente outra vez!

Tente...
E não diga que a vitória está perdida,
Se é de batalhas que se vive a vida,
Tente outra vez!

(Tente Outra Vez - Raul Seixas)

RESUMO

São apresentados os resultados do estudo das propriedades eletroquímicas do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) e do eletrodo de DDB modificado diretamente pelo método Sol-Gel com PbO_x, para a determinação de carbaril. Mostrou-se que uma polarização anódica (3,0 V *vs* Ag/AgCl, 30 min) seguida de uma catódica (-3,0 V *vs* Ag/AgCl, 30 min), em meio ácido, são apropriadas para otimizar o desempenho catalítico da superfície. As imagens de AFM mostraram alterações topológicas significativas no eletrodo de PbO_x/DDB, assim como as imagens digitais apresentaram uma provável mistura de óxidos de chumbo depositados na superfície do DDB. Caracterizações físicas do modificador PbO_x foram realizadas com as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratometria de raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de raios-X (EDS). A MEV verificou os aspectos morfológicos da amostra e revelou que as partículas do modificador tinham formatos e tamanhos diferentes, distribuídas irregularmente. O difratograma de DRX confirmou a existência de uma mistura de óxidos de chumbo, produzida pelo método Sol-Gel e a análise por EDS mostrou a presença dos elementos chumbo e oxigênio, com proporção atômica de 43:57 (Pb:O). Para a determinação eletroanalítica do pesticida carbaril, empregou-se a técnica de Voltametria de Onda Quadrada (SWV) em tampão Britton-Robinson 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), com acréscimo de alíquotas obtidas de uma solução estoque de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em acetonitrila. Os parâmetros utilizados foram: frequência de 10 s^{-1}, amplitude de pulso de 100 mV, incremento de potencial de 2 mV, potencial de pré-tratamento catódico de -1,1 V no tempo de 10 s. Curvas analíticas foram apresentadas para os dois eletrodos, mostrando que o eletrodo de DDB apresentou um limite de detecção (LD) de 2,0 µmol L^{-1}. Já o eletrodo PbO_x/DDB, um LD de 0,9 µmol L^{-1}, baixo o suficiente em relação ao limite máximo de resíduo permitido pela ANVISA para a presença do pesticida em amostras de culturas agrícolas. A repetibilidade das medidas com o eletrodo de PbO_x/DDB resultou em um desvio padrão relativo de 4,6% e a reprodutibilidade, em 5,2%. Em um estudo das velocidades de varredura, mostrou que a oxidação do carbaril é controlada por difusão e ocorre de maneira irreversível na superfície do eletrodo de PbO_x/DDB. A técnica de SWV também foi aplicada em amostras reais de água artificialmente

contaminadas de dois córregos da cidade de São Carlos – SP (Córrego Santa Maria do Leme e Córrego do Gregório), ambas tamponadas (pH 6,0), utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Com o objetivo de se comparar a precisão e a sensibilidade da SWV, foram obtidos espectros de UV-Vis em 280 nm e as correspondentes curvas analíticas para o carbaril em tampão BR e nas amostras dos córregos, num intervalo de concentrações de $5,0 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}. O LD e o limite de quantificação (LQ) em solução tampão BR, calculados a partir dos experimentos de SWV, foram de $0,9 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e $7,44 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}, respectivamente. Para a técnica de UV-Vis, o LD foi de $2,6 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e o LQ de $8,68 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, indicando que o método eletroanalítico é capaz de apresentar melhores resultados para a análise da oxidação de carbaril. Experimentos de eletrólises potenciostáticas a 3,0 V por 21 horas, acopladas a um detector de UV-Vis, mostraram que em solução tampão BR, o decaimento da concentração de carbaril para o eletrodo de DDB foi de 14,9%, ao passo que, para o eletrodo de PbO_x/DDB, foi de 39,3%. Sendo assim, o eletrodo de PbO_x/DDB mostrou melhores resultados, com uma excelente atividade catalítica, superior ao eletrodo de DDB sem modificação.

ABSTRACT

It is presented the results obtained in the study of electrochemical properties of the boron doped electrode (BDD) and of the BDD modified with PbO_x by the Sol-Gel method, for the quantitative determination of carbaryl. It has been showed that an anodic polarization (3.0 V *vs* Ag/AgCl, 30 min) followed by a cathodic one (-3.0 V *vs* Ag/AgCl, 30 min), in acid medium, are appropriated to enhance the catalytic activity of the surface. The AFM images showed significant topologic alterations in the PbO_x/DDB surface, moreover the digital imaging showed a mixture of lead oxides deposited in the DDB surface. Physical modifications of the PbO_x modifier were carried out with Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). SEM measurements illustrated the morphologic aspects of the samples surfaces and showed that the modifier coating had shape and size distinct from the bare BDD surface and that it was irregularly distributed throughout the surface. The XRD difractogram confirmed the existence of a mixture of lead oxides, provided by the Sol-Gel procedure and the EDS indicated the presence of lead and oxygen in a 43:57 atomic proportion (Pb:O). For the electroanalytical determination of carbaryl, the Square Wave Voltammetry (SWV) technique was employed in Britton-Robinson buffer solution 4.0×10^{-2} mol L^{-1} (pH 6.0), with the additions of aliquots from a 1.0×10^{-2} mol L^{-1} cabaryl in acetonitrile. The voltammetric parameters were optimized and used as frequency of 10 s^{-1}, pulse amplitude of 100 mV, potential increment of 2 mV, cathodic pre-treatment potential of -1.1 V during 10 s. Analytical curves were obtained for both electrodes (BDD and BDD modified with PbO_x) with the limit of detection limit (LOD) calculated for BDD of 2.0 µmol L^{-1}. On the other hand, for PbO_x modified electrode the calculated LOD was 0.9 µmol L^{-1}, below the maximum residue limit allowed by ANVISA for the presence of pesticide in agricultural samples. The repeatability of PbO_x/BDD electrode revealed a relative standard deviation of 4.6% and a reproducibility of 5.2%. A voltammetry study in different scan rates showed that carbaryl oxidation occurs irreversibly with diffusion control on the modified electrode surface. The SWV was also applied in artificially contaminated water samples from two urban creeks in São Carlos-SP city (Santa Maria do Leme and Gregorio creeks), both water samples were buffered (pH 6.0) and analyzed with the modified electrode. Aiming to compare

the precision and sensitivity of SWV in those samples, analyzes were also performed using UV-Vis absorption at 280 nm and the corresponding analytical curves for carbaryl in BR buffer were obtained for a pesticide concentration between 5.0 x 10^{-6} to 3.5 x 10^{-5} mol L^{-1}. The LOD and limit of quantification (LOQ) were obtained as 0.9 x 10^{-6} mol L^{-1} and 7.44 x 10^{-6} mol L^{-1} for each creek water sample, respectively. In the UV-Vis measurements, the LOD was 2.6 x 10^{-5} mol L^{-1} and LOQ was 8.68 x 10^{-5} mol L^{-1} for both water samples, pointing out the excellence of the electroanalytical methodology to quantify carbaryl concentrations in those matrices. Potentiostatic electrolysis experiments at 3.0 V for 21 hours were also conducted for BDD and PbO_x/BDD surfaces, with “in situ” UV-Vis detection, in BR buffer solutions. After the time period the carbaryl concentration diminished 14.9% of its initial value for the BDD electrode, while for the modified one the diminishing was of 39.3 %. In this way, the PbO_x/BDD electrode has demonstrated its excellent catalytic performance, quite superior to that of the bare BDD one.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do carbaril.....40

Figura 2 - Representação esquemática do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB).....53

Figura 3 - Representação esquemática da célula eletroquímica e eletrodos (a): 1- contra eletrodo, 2- eletrodo de trabalho e 3- eletrodo de referência. Representação esquemática da tampa em PTFE, visão de cima (b): 4- entrada para o eletrodo de referência, 5- entrada para o eletrodo de trabalho, 6- entrada para o contra eletrodo e 7- entrada/saída de gases.....54

Figura 4 - Representação esquemática da tampa em PTFE, visão de cima: I- entrada para o eletrodo de referência, II- entrada para o eletrodo de trabalho, III- entrada para o contra eletrodo e IV- entrada para a ponteira do UV-Vis.....54

Figura 5 - Janela eletroquímica do eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}). Resposta após 5 ciclos sob velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1}.....59

Figura 6 - Efeito dos pré-tratamentos sobre a janela eletroquímica de potencial apresentada pelo eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com resposta após 5 ciclos registrados a v = 10 mV s^{-1}. Experimentos realizados sobre o eletrodo como recebido e depois de 30 min de pré-tratamentos: anódico (3,0 V) e catódico (-3,0 V).....60

Figura 7 - Voltametrias cíclicas para os eletrodos de DDB e PbO_x/DDB. Solução de trabalho: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. v = 10 mV s^{-1}. Resposta após 5 ciclos.....63

Figura 8 - Comparação entre os perfis voltamétricos do eletrodo de DDB com o eletrodo de DDB modificado com óxidos de chumbo, após 30 min de pré-tratamentos anódico (3,0 V) e catódico (-3,0 V), em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, v = 10 mV s^{-1}, com 5 ciclos.....64

Figura 9 - Imagens obtidas por AFM (10 µm x 10 µm) no modo contato sobre as superfícies dos eletrodos de DDB (A) e PbO_x/DDB (B).....66

Figura 10 - Imagem digital do DDB com lente OL – 700(II): aumento de 700 vezes.....67

Figura 11 - Imagem digital do PbO_x/DDB com lente OL – 700(II): aumento de 7000 vezes.....68

Figura 12 - Imagem digital 3D do DDB com lente OL – 700(II): aumento de 700 vezes.....69

Figura 13 - Imagem digital em 3D do PbO_x/DDB com lente OL – 700(II): aumento de 7000 vezes.....69

Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV com ampliação de cinco mil (A) e vinte mil (B) vezes, registradas sobre compósito de PbO_x preparado pelo método Sol-Gel.....70

Figura 15 – Difratograma de raios-X para possíveis elementos e óxidos formados na amostra de PbO_x.....71

Figura 16 – Estudos de Energia Dispersiva de raios-X para o compósito de PbO_x.....72

Figura 17 - Respostas das correntes de pico anódico em função do pH, com solução tampão Britton-Robinson 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} e solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}, para o eletrodo PbO_x/DDB.....73

Figura 18 - Perfis voltamétricos do eletrodo de PbO_x/DDB obtidos a 50 mV s^{-1} em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), na ausência (curva preta) e na presença (curva vermelha) de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}.....75

Figura 19 - Perfis voltamétricos do eletrodo PbO_x/DDB em solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} e solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), para diferentes velocidades de varredura.....76

Figura 20 - Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura para a oxidação de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em um eletrodo de PbO_x/DDB em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).....77

Figura 21 - Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), f = 10 s^{-1}, a = 100 mV, ΔE_s = 2 mV, pré-tratamento catódico (-1,1V, 10 s), v = 50 mV s^{-1} para (A) eletrodo de DDB e (B) eletrodo de PbO_x/DDB.....79

Figura 22 - Curvas analíticas para solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) obtidas por SWV para o eletrodo DDB e para o eletrodo PbO_x/DDB.....80

Figura 23 - Curvas analíticas para carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} obtidas por SWV para (A) eletrodo DDB e (B) PbO_x/DDB, em tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1}, para amostras de dois córregos da cidade de São Carlos – SP.....82

Figura 24 - (A) Espectros de UV para o carbaril em intervalos de concentração de 5,0 x 10^{-6} a 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} em tampão BR (pH 6,0). (B) Curva analítica para o máximo da banda em 280 nm.....84

Figura 25 - (A) Espectros de UV para o carbaril em intervalos de concentração de 5,0 x 10^{-6} a 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} em amostra de água do Córrego Santa Maria do Leme e tampão BR (pH 6,0). (B) Curva analítica para o máximo da banda em 280 nm.....86

Figura 26 - (A) Espectros de UV para o carbaril em intervalos de concentração de 5,0 x 10^{-6} a 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} em amostra de água do Córrego do Gregório e tampão BR (pH 6,0). (B) Curva analítica para o máximo da banda em 280 nm.....87

Figura 27 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).....89

Figura 28 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).....90

Figura 29 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em amostra da água do Córrego Santa Maria do Leme, tamponada com solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).....91

Figura 30 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em amostra da água do Córrego do Gregório, tamponada com solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).....91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos Pesticidas segundo os organismos que controlam.....32

Tabela 2 - Classificação dos Pesticidas quanto à sua composição química.....33

Tabela 3 - Classificação toxicológica dos Pesticidas em função do DL_{50}^{*}.....33

Tabela 4 - Propriedades físicas do carbaril 40

Tabela 5 - Informações toxicológicas do carbaril.....43

Tabela 6 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.....50

Tabela 7 - Valores de LD e LQ nas medidas experimentais com SWV (utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB) e com UV-Vis, frente à oxidação de carbaril.....88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPHT - High-Pressure/High-Temperature

NIRIM - National Institute for Research in Inorganic Materials

HF-CVD - Hot-Filament Chemical Vapor Deposition

MWCVD - Microwave-plasma Chemical Vapor Deposition

CVD - Chemical Vapor Deposition

DDB - Diamante Dopado com Boro

OMS - Organização Mundial da Saúde

DL_{50} - valor da dose média letal, por via oral, sobre a toxicidade da maioria dos pesticidas, representada por miligramas do produto tóxico por quilo de peso vivo, necessários para matar 50% de ratos e outros animais testes

CL_{50} - Concentração Letal para 50% dos animais testados

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal

PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

LMRs - Limites Máximos de Resíduos

AChE - Acetilcolinesterase

ACh - Acetilcolina

HPLC - High Performance/Pressure Liquide Chromatography

MP - Metilparation

4-NF - 4-nitrofenol

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

TCNQ - 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano

pH - cologarítmo decimal da concentração efetiva ou atividade dos íons hidrogênio

DRX - Difratometria de raios-X

AFM - Atomic Force Microscopy

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X

ppm - partes por milhão

PTFE - politetrafluoretileno

BR - Britton-Robinson

PET - Politereftalato de etileno

SWV – Square Wave Voltammetry

f - frequência de aplicação de pulsos de potenciais

a - amplitude de pulsos de potenciais

ΔE_s - incremento de varredura de potenciais

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

S_B - desvio padrão para a média das respostas voltamétricas do branco

b - coeficiente angular de uma curva analítica

CAQI - Central de Análises Químicas Instrumentai

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....19

1.1 O DIAMANTE DOPADO COM BORO.....20

1.1.1 FILMES DE DIAMANTE POR CVD.....22

1.2 O DIAMANTE NA ELETROANÁLISE.....25

1.2.1 ELETROANÁLISE.....25

1.2.2 ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO.....26

1.2.3 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DO DDB EM ELETROCATÁLISE.....27

1.3 MÉTODO SOL-GEL.....29

1.4 PESTICIDAS.....31

1.4.1 PESTICIDAS NO CENÁRIO BRASILEIRO.....36

1.4.2 CARBARIL.....39

1.4.3 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CARBARIL EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....43

2 OBJETIVOS.....47

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....49

3.1 MATERIAIS.....50

3.1.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....50

3.1.2 INSTRUMENTAÇÃO.....51

3.1.2.1 Equipamentos.....51

3.1.2.2 Eletrodos.....52

3.1.2.3 Célula Eletroquímica.....53

3.1.3 AMOSTRAS DE ÁGUAS DE CÓRREGOS.....55

3.2 MÉTODOS.....55

3.2.1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO DDB.....55

3.2.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E APLICAÇÃO NO DDB.....55

3.2.3 DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBARIL.....56

3.2.4 MATERIAL PARA CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS.....57

3.2.5 ESTUDO DAS ELETRÓLISES POTENCIOSTÁTICAS.....57

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....58

4.1 ESTUDOS FUNDAMENTAIS DO DDB.....59

4.1.1 JANELA ELETROQUÍMICA.....59

4.1.2 EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO DDB.....60

4.2 MODIFICAÇÃO DIRETA NA SUPERFÍCIE DO DDB.....61

4.3 MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....65

4.4 IMAGENS EM MICROSCOPIA DIGITAL.....67

4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DO MODIFICADOR PARA O ELETRODO DE DDB.....69

4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA NA SOLUÇÃO TAMPÃO.....73

4.7 COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO CARBARIL SOBRE O PbO_x/DDB.....74

4.8 ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....75

4.9 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO CARBARIL.....78

4.9.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES NAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS.....78

4.9.2 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS DE DOIS CÓRREGOS.....81

4.10 CURVAS ANALÍTICAS DO CARBARIL POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS.....83

4.11 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBARIL.....89

5 CONCLUSÕES.....93

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....96

1 INTRODUÇÃO

1.1 O DIAMANTE DOPADO COM BORO

A relação entre o homem e o diamante sempre foi marcada por interesse e deslumbramento pelo fato deste material ser exótico, de difícil ocorrência natural e com poderoso valor comercial. Dentre todas as pedras preciosas, o diamante sem dúvida é o "Rei". Um diamante polido, engastado num anel ou colar, ou até numa coroa real, é uma joia belíssima; além disso, seu preço é muito alto. É conhecido por ser a pedra mais dura e mais resistente[1]. A palavra "diamante" vem do latim *adamas* e do grego *adámas*, que significa invencível, imbatível, indomável, inconquistável e foi dado em referência à grande dureza do mineral[2]. O diamante é uma forma alotrópica rara do carbono, possuindo elevados graus de densidade atômica, de dureza e de resistência mecânica. A sua alta estabilidade contra ataques químicos o caracteriza como um material singular e praticamente inerte.

Diamante é a designação de uma gema de cor branca que pode ser transformada em utilidades como joias (anéis, amuletos, braceletes, colares, quando da forma bruta, polida e lapidada)[3]. Não são só os diamantes incolores que se constituem como pedras preciosas como antigamente se pensava e usava. Hoje em dia, já são usados diamantes coloridos e com formatos irregulares, utilizados em joalharia, sendo montados em metais preciosos e/ou em associação com outras gemas. Diamantes azulados ou rosados são raros e, por isso, muito valiosos. Já os amarelados são mais comuns. O interesse popular nos diamantes é centrado no seu valor como gemas, mas os cristais têm ainda uma maior importância como ferramentas industriais. Como joia, o diamante custa cerca de U$ 1000,00/quilate, ao passo que um diamante industrial custa apenas U$ 4,00/ quilate[4].

Diamantes industriais possuem uma série de utilidades. Uma das razões para o seu valor imensurável é o fato de que os diamantes não são apenas os mais brilhantes e as pedras mais valiosas que o homem já conheceu, mas também são as pedras mais duras que o homem já encontrou. Um dos primeiros usos de diamantes na indústria foi na forma de um pó abrasivo, usado para corte e polimento de ferramentas de corte. O diamante negro é amplamente utilizado na arte de prospecção geológica. Outras aplicações incluem o vidro e a porcelana industrial com diamantes, brocas para cirurgia dentária e rolamentos em relógios[5]. As

variedades negras e microcristalinas, não tendo valor comercial, utilizam-se na indústria como abrasivos de alta qualidade, como ferramentas de talha ou como perfuradores para materiais de dureza elevada (para a própria lapidação do diamante, por exemplo). Estes podem ser usados para cortar, tornear e furar alumina. O pó de diamante é usado para polir aços e outras ligas.

Por ser naturalmente isolante, o diamante material não fornecia os requisitos necessários para a fabricação de um eletrodo e sua utilização em eletroquímica não despertava interesse.

O diamante sintético foi produzido em laboratório pela primeira vez em 1905 por C. V. Burton[6], mas foi somente em 1963 que o boro foi incorporado ao diamante para produzir um material semicondutor pelo crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (HPHT, sigla em inglês: High-Pressure/High-Temperature)[7]. Em 1982, no Japão, foi desenvolvida (Instituto Nacional de Pesquisa em Materiais Inorgânicos, sigla em inglês NIRIM) uma nova técnica para produzir filmes de diamante, de boa qualidade, sobre substratos que não sejam o diamante a partir de misturas de hidrogênio e hidrocarbonetos[8]. Este procedimento foi descrito como a deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HF-CVD, sigla em inglês: Hot-Filament Chemical Vapor Deposition). Um ano mais tarde[9], o mesmo grupo de pesquisa reportou outro método denominado deposição química a partir da fase vapor assistida por descarga de micro-ondas (MWCVD, sigla do inglês: Microwave-plasma Chemical Vapor Deposition).

A técnica CVD vem sofrendo constante aprimoramento com o estudo de novas fases-vapor e a implementação de novos reatores, sendo hoje utilizada para a confecção de filmes ultrafinos de diamante dopado com boro (DDB) em diferentes substratos. Como o nome do eletrodo sugere, o elemento químico de dopagem é o boro, geralmente proveniente do gás trimetil-boro, numa concentração que varia entre 10 e 30000ppm, fornecendo ao material as características de um semicondutor ou de um semimetal, dependendo da concentração de dopante utilizada[10.] Concentração de boro também determina a resistência específica de um filme de DDB. Concentrações de 10^{18} átomos cm^{-3} determinam uma resistência na ordem de 10^{4} Ohms, enquanto que concentrações de 10^{21} átomos cm^{-3} conduzem a uma resistência na ordem de 10^{-2} Ohms[11]. A fonte de carbono pode ser o metano, o metanol, a acetona ou qualquer composto orgânico preferencialmente volátil. Usualmente escolhe-se o metano por ser um composto abundante e que preenche

todos os requisitos para uma boa deposição pela técnica de CVD. O substrato a ser escolhido para a confecção do eletrodo de DDB é outro fator importante. O melhor substrato é aquele que possui uma boa resistência mecânica e coeficiente de dilatação parecido com o do filme de diamante, para não ocorrerem eventuais rachaduras após a retirada do eletrodo do reator[12]. Em contrapartida, um estudo realizado em 1998 por Fisher e colaboradores[13] mostrou que, com a evolução da técnica de CVD, tornou-se possível construir eletrodos de DDB sobre os mais diferentes substratos.

1.1.1 FILMES DE DIAMANTE POR CVD

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural. Ambos os métodos foram desenvolvidos quase ao mesmo tempo, na década de 50. O primeiro relato de produção de diamante pelo método a baixas pressões (CVD) é creditado a William Eversole, da Union Carbide, em 1952. O processo HPHT foi desenvolvido pela General Electric a partir de 1955. Inicialmente, os processos de deposição se restringiam ao crescimento unicamente de grãos, sobre grãos pré-existentes de diamante, ou a partir de material à base de carbono que não fosse o diamante. Há diferenças marcantes quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. O método HPHT necessita de temperaturas iguais ou maiores a 1670 K e de pressões altíssimas, da ordem de 5×10^9 Pa, enquanto o método CVD trabalha a temperaturas da ordem de 1270 K e pressões sub-atmosféricas, da ordem de 1000 a 10000 Pa[14]. Com o desenvolvimento e entendimento cada vez maior das técnicas de crescimento, passou-se então a produzir filmes de diamante, sobre os mais variados tipos de substratos[15-16].

O empenho na proposição e estudo dos métodos para síntese de filmes de diamante deu-se, nos últimos anos, devido ao interesse no uso deste material nas mais variadas áreas, graças ao seu conjunto ímpar de propriedades, em comparação a outros materiais utilizados pela indústria em geral. A intenção foi propor e aprimorar métodos que pudessem ser principalmente econômicos e de grande versatilidade, resultando no grande desenvolvimento do processo CVD. As

aplicações dos filmes de diamante foram então facilitadas pelo crescimento a baixas pressões, em condições de produção em série. Atualmente, este método de crescimento de filmes de diamante é uma técnica muito difundida por ser econômica, permitir o crescimento dos filmes em vários substratos de diferentes tamanhos e formatos, utilizar reatores de construção e manuseio simplificados, aprimorar propriedades como alta condutividade térmica, largo *band gap*, altas mobilidades de elétrons e lacunas, alta tensão de ruptura elétrica, dureza, transparência ótica, resistência à corrosão e inércia química. Tradicionalmente o diamante é aplicado em dissipadores de calor, ferramentas de corte, dispositivos eletrônicos e óticos, e recentemente surge uma nova aplicação em eletrodos de diamante CVD[17-19].

Desta forma, é necessário produzir filmes de diamante semicondutor e dopados com boro, para diminuição de sua resistividade, pois o diamante é um isolante. Os métodos normalmente empregados na dopagem de diamante CVD com boro podem ser realizados após o crescimento do filme de diamante, como a difusão térmica[20-22] e a implantação de íons[23,24] ou durante o processo de crescimento que consiste na dissolução de um composto de boro num solvente. Este tipo de dopagem leva a resultados melhores em termos de homogeneidade de dopagem ao longo do volume de diamante crescido.

Alguns relatos foram feitos sobre a caracterização dos filmes de diamante através de técnicas eletroquímicas. Swain[25] fez uma comparação da resistência à corrosão entre eletrodos de diamante, grafite pirolítico altamente orientado e carbono vítreo em meio de fluoretos ácidos. Vinokur e colaboradores[26] estudaram o comportamento dos eletrodos de diamante dopados com boro obtidos pelo método CVD em vários sistemas eletroquímicos.

Declements[27] pesquisou o crescimento de filmes de diamante autossustentados em substratos de carbono vítreo (GC-20 e GC-30) através do método de deposição química a partir da fase vapor assistido por micro-ondas, utilizando nitreto de boro (h-BNN) como fonte de difusão de boro. A evolução de H_2 e O_2 em eletrodos de diamante dopados com boro foi estudada por Martin[28] através do método de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente.

No trabalho de Silva e colaboradores[29], filmes de diamante foram crescidos através de HF-CVD a 750 °C de uma mistura CH_4/H_2 a uma pressão de 50 Torr.

Óxido de boro (B_2O_3) dissolvido em metanol foi utilizado como fonte de dopagem de boro. O substrato era uma pastilha de silício polida tipo-p.

Assim, o diamante sintético passou a ter aplicações industriais de grande importância, em diversos setores, tais como: mecânico, devido à sua alta dureza, condutividade térmica e força de flexão; eletrônico, optoeletrônico, óptico e espacial, devido à sua alta condutividade térmica, baixa constante dielétrica, alta temperatura de operação, bom isolamento elétrico e boa transparência óptica; médico, devido à inércia química e baixo coeficiente de fricção; eletroquímico, devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, alta resistência química, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo. Todas estas propriedades são em muitos casos inigualáveis, principalmente por se apresentarem em conjunto.

O diamante natural tem, em geral, grãos de formato octaédrico, enquanto o diamante CVD apresenta dois planos preferenciais de crescimento de grãos, um em formato cúbico e outro em formato octaédrico. O diamante HPHT apresenta grãos com cantos não definidos. É importante notar que várias das propriedades do diamante, como condutividade térmica, resistência elétrica, não variam com a orientação dos grãos[30].

O método CVD baseia-se na deposição de um filme de diamante sobre diferentes tipos de substratos, inclusive o próprio diamante, sob condições termodinamicamente metaestáveis, a partir da ativação de uma fase gasosa introduzida em um reator. Os reagentes gasosos utilizados são metano altamente diluído em hidrogênio. No entanto, podem ser empregadas outras substâncias orgânicas como fonte de carbono, ou juntamente com o metano, tais como metanol, acetona, etanol. Pequenas frações de oxigênio, ou ainda compostos halogenados, também podem ser usados com o objetivo de aumentar a taxa de crescimento e/ou aumentar a qualidade final dos filmes crescidos[31-34]. O processo também pode praticamente dispensar o emprego de hidrogênio, partindo apenas de uma fonte de carbono (por exemplo, metano), diluída em grande quantidade de argônio[35]. Desta forma, obtêm-se filmes nanocristalinos de diamante CVD.

1.2 O DIAMANTE NA ELETROANÁLISE

1.2.1 ELETROANÁLISE

Os fundamentos da eletroanálise - a aplicação de técnicas eletroquímicas (voltametria, cronoamperometria, eletrólises, etc.) na química analítica - começaram a ser postulados em 1801 quando William Cruikshank observou a deposição de cobre durante eletrólises em soluções aquosas contendo sais de cobre e sugeriu que a corrente é um possível agente na análise de metais[36]. Na primeira metade do século 19, a “eletricidade galvânica” ou em termos modernos a carga elétrica, foi assumida como um reagente sensitivo para a química analítica por, por exemplo, Buchner[37] e, assim, utilizada em análise quantitativa[38,39].

Já o termo “voltametria” foi introduzido por I. M. Kolthoff e H. A. Laitinen em 1940-1941[40,41]. Eles escreveram: “nós introduzimos a palavra voltametria para designar a parte da eletroquímica que lida com a determinação e interpretação de curvas corrente-voltagem (CV)”. Nos anos 50 e 60 estas curvas eram medidas ponto a ponto com um eletrodo estacionário de mercúrio, por meio de varredura linear de potencial. Randles e Ševčík introduziram a técnica da varredura rápida de potenciais para a redissolução de analitos (metais) depositados anteriormente na fase de mercúrio[42,43]. Sua célebre equação estabeleceu os fundamentos para a voltametria analítica.

O primeiro eletrodo estático de gota de mercúrio foi descrito por Gerischer em 1953[44]. Este eletrodo encontrou uma grande utilização em eletroanálise, sendo parte integrante dos módulos eletroquímicos de diferentes marcas (EG&G PARC, Radiometer, Metrohm, etc.) durante os anos 80 e 90. Os eletrodos de mercúrio apresentam algumas características únicas, que os tornam muito apropriados para eletroanálise. A fraca interação da superfície do mercúrio com moléculas e íons garante a minimização de processos adsortivos que costumam bloquear a superfície do eletrodo, prejudicando o seu desempenho. Além disto, a gota de mercúrio é facilmente renovável e cada gota tem uma superfície idêntica à anterior. Entretanto, os efeitos tóxicos de compostos de mercúrio no organismo humano tornaram seu uso cada vez menos aceitável e levaram à procura sistemática por sensores alternativos para eletroanálise. Muitos sistemas têm sido propostos como eletrodos de pasta de carbono, eletrodos quimicamente modificados, biossensores, etc.

Os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) têm sido bastante utilizados para substituir os eletrodos de mercúrio em eletroanálise[45-47]. Trabalhos recentes obtidos na literatura mostraram que muitos compostos orgânicos, inorgânicos e biomoléculas têm sido satisfatoriamente determinados com o DDB[48-52]. Esta possibilidade será discutida em detalhes no próximo item.

1.2.2 ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO

Visando a substituição do eletrodo de mercúrio, metal indesejável devido à sua elevada toxidade, o eletrodo de DDB (Diamante Dopado com Boro) vem se destacando nos últimos anos. O que leva os mais variados grupos de pesquisa a trabalhar e a realizar pesquisas com eletrodos de diamante, se deve a diversos fatores, dentre eles a constante busca por materiais eletródicos estáveis e que não sofram processos corrosivos ou modificações superficiais durante sua utilização.

Desta forma, com o objetivo de fabricar um material inovador, praticamente inerte e que possua características condutoras, Iwaki *et al*.[53], num trabalho pioneiro publicado em 1983, propuseram a fabricação de um cristal dielétrico de diamante dopado com íons argônio num processo de deposição química em fase vapor. Posteriormente, descobriu-se que o Ar^+ não constituía uma impureza de dopagem, mas apenas destruía a conformação cristalina do diamante.

Ainda na década de 80, Terometskaya *et al*.[54] contribuíram com um importante avanço nesta área, realizando estudos de deposição onde a fase-vapor era constituída por compostos orgânicos voláteis e outros gases inorgânicos como o hidrogênio, iniciando com sucesso os processos de dopagem do diamante.

A técnica de CVD vem sofrendo constante aprimoramento com o estudo de novas fases-vapor e implementação de reatores mais modernos, sendo hoje largamente utilizada para a confecção de filmes ultrafinos de DDB nos mais variados substratos.

Diversos trabalhos aparecem na literatura com o objetivo de mostrar as qualidades de um eletrodo de diamante em comparação com outras superfícies de carbono, como grafite pirolítico e carbono vítreo, destacando-se as baixas correntes capacitivas e excelente estabilidade em meios extremamente agressivos. Dentre as principais propriedades atrativas deste eletrodo, pode-se mencionar a extensa janela eletroquímica, devido a pouca reatividade química da superfície do diamante, a

grande resistência a vários meios agressivos, em virtude da baixa densidade dos estados eletrônicos de superfície e sua robustez mecânica[55-59].

Investigações eletroquímicas não mostraram mudanças significativas no eletrodo, quando este foi imerso em uma solução de ácido nítrico concentrado por várias horas à temperatura de 50 ^{o}C[60] e, além disso, o material não apresentou alterações expressivas quando polarizado em um intervalo entre 2 e 10 A cm^{-2} por algumas semanas, em um claro contraste com outros eletrodos de carbono, que sofreriam dissolução anódica nestas condições[61].

Devido à alta estabilidade anódica e ampla janela de potencial para a descarga da água, o eletrodo de DDB é um excelente material para a combustão completa de compostos orgânicos no tratamento de águas residuárias. Dependendo do potencial aplicado, a oxidação destes compostos na superfície do DDB pode obedecer dois mecanismos: transferência eletrônica direta na região de potencial, antes do desprendimento de oxigênio (estabilidade da água) e oxidação indireta via radicais hidroxila eletrogerados[62], na região de potencial do desprendimento de oxigênio (decomposição da água).

Diante dessas características, o eletrodo de DDB tem sido extensivamente utilizado para determinações analíticas e degradação de diversos pesticidas e subprodutos[63-65].

É importante ressaltar que um pré-tratamento catódico é um meio simples e eficiente para gerar superfícies de DDB reativas, resultando em baixos limites de quantificação e excelente reprodutibilidade das respostas analíticas[66]. Entretanto, um trabalho recente mostrou a perda de tal atividade da superfície com o tempo de exposição na atmosfera, sendo esta atividade recuperada por polarizações catódicas adicionais. Esses resultados enfatizam a necessidade de se efetuar um pré-tratamento catódico antes da realização dos experimentos eletroquímicos, para garantir resultados confiáveis e reprodutíveis[67].

1.2.3 MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS DO DDB EM ELETROCATÁLISE

Diversos autores apresentam na literatura estudos de modificações diretas na superfície do DDB utilizando técnicas químicas[68] e eletroquímicas[69,70] de deposição.

O estudo pioneiro que mostrou a viabilidade da deposição eletroquímica de metais (Pt, Pb e Hg) sobre a superfície do DDB foi reportado por Awada e

colaboradores[71]. Estes autores ainda usaram a voltametria de onda quadrada (SWV) para a eficiente determinação de Pb^{+2} e Cu^{+2} em solução de acetato de sódio 0,1 mol L^{-1} sobre um filme de diamante modificado com mercúrio. Cinco anos após este trabalho, Gao e colaboradores[72] reportaram a deposição de Pt, assim como outros metais (Ag, Cu e Pd) sobre o DDB pela simples imersão do eletrodo em soluções contendo sais destes metais.

Por outro lado, o método Sol-Gel foi utilizado pela primeira vez para realizar uma modificação direta na superfície do DDB por De Battisti e Ferro[73], que depositaram partículas de óxidos mistos (RuO_2-IrO_2) sobre DDB. Eletrodos modificados com RuO_2 pelo método Sol-Gel foram usados posteriormente como eletrocatalisadores para a reação de evolução de cloro gasoso[74]. Também foram preparados eletrodos de DDB modificados com óxidos metálicos pelo método Sol-Gel que foram usados no estudo das reações de desprendimento de oxigênio (RuO_2/DDB, IrO_2/DDB e PbO_x/DDB) e das reações de oxidação de metanol e etanol (RuO_2/DDB, PbO_x/DDB, RuO_2-PbO_x/DDB e RuO_2-IrO_2/DDB)[75].

As técnicas de modificação direta da superfície do diamante apresentam algumas desvantagens, sendo a principal delas a dificuldade de renovação da superfície. Desta forma, torna-se bastante interessante a utilização de uma metodologia que possibilite a renovação superficial de uma maneira simples e eficiente, como é o caso das técnicas de modificação indireta.

A literatura apresenta uma série de trabalhos nos quais outras superfícies de carbono que não sejam o DDB, como grafite pirolítico ou carbono vítreo, são modificadas indiretamente a partir da fixação de compósitos de pó de carbono que sofreram algum tipo de deposição ou agregação de modificantes[76-78].

A metodologia de modificação indireta consiste basicamente em utilizar substratos em pó como carbono, titânio ou qualquer outro material particulado condutor, com o objetivo de fabricar compósitos com elevada área eletroativa.

O método Sol-Gel surge como uma alternativa eficiente e viável por ser bastante simples e apresentar resultados altamente reprodutíveis, se comparada a outras técnicas de deposição. Neste sentido, Suffredini e colaboradores sintetizaram um compósito de pó de carbono e Pt-RuO_2 pelo método Sol-Gel. Este compósito foi fixado com Nafion® na superfície de um eletrodo de carbono vítreo, realizando o estudo da oxidação do metanol em meio ácido[79]. Desta forma, esta estratégia se mostrou viável e possibilitou a sua utilização sobre substratos de diamante[80], que

apresentou valores de corrente capacitiva inferiores àqueles observados sobre os eletrodos fixados em suporte de carbono vítreo.

1.3 MÉTODO SOL-GEL

Nos anos 80, Trasatti dedicou-se ao estudo dos anodos dimensionalmente estáveis, com ênfase no desenvolvimento de catalisadores para as reações de desprendimento de hidrogênio, cloro gasoso e oxigênio[81,82]. Estes estudos enfocaram também os problemas superficiais e os aspectos de estabilidade destes depósitos. Desde então, diversos materiais apareceram descritos na literatura, sendo os mais investigados os dióxidos de rutílio[83], espinélios[84] e perovskitas[85].

Uma das formas de preparo destes anodos é pelo método Sol-Gel e diversos autores utilizam esta técnica para a fabricação de revestimentos cerâmicos[86], produção de sensores[87], dentre outros dispositivos, usualmente depositando os óxidos sobre substratos planos como placas de titânio[88], carbono vítreo[89] e níquel[90].

O método Sol-Gel consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetilacetonatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido à facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico. Devido à especificidade química de cada precursor, a proporção dos solventes deve ser alterada pelo fato da cinética de hidrólise do processo ser diretamente relacionada ao tipo de precursor.

De modo geral, as reações envolvidas no método Sol-Gel podem ser resumidas como mostrado a seguir:

$$\text{M-(OR)} + H_2O \rightarrow \text{M-(OH)} + \text{R-OH} \qquad (1)$$

$$\text{M-(OH)} + \text{M-(OR)} \rightarrow \text{M-O-M} + \text{R-OH} \qquad (2)$$

$$\text{M-(OH)} + \text{M-(OH)} \rightarrow \text{M-O-M} + H_2O \qquad (3)$$

A reação de hidrólise está representada pela equação (1), ocorrendo a substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação M-O-M, originando o processo de gelatinização (equações (2) e (3)).

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelatinização, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas (etapa também conhecida por processo de densificação). Geralmente, utilizam-se diferentes técnicas de transferência das soluções precursoras para os substratos, como “spin-coating”[91], “dip-coating”[92] e pincelamento[93].

O método Sol-Gel permite a síntese de uma ampla gama de materiais diferentes e complexas composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico de densificação (temperatura, tempo e atmosfera)[94]. O oxigênio atmosférico não é utilizado para formar óxidos. Outra vantagem do método Sol-Gel é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos com uma elevada pureza e a facilidade do controle da estequiometria[95], que são difíceis de serem preparados por outras técnicas. Uma desvantagem do método está relacionada à utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O método Sol-Gel tem sido amplamente utilizado no nosso grupo de pesquisa com o intuito de produzir recobrimentos contra a corrosão[95-103] e de materiais eletrocatalíticos para as reações de decomposição da água[93,104]. A possibilidade de utilização de alcóxidos (acetilacetonatos, etóxidos, propóxidos, entre outros) como precursores e densificados em atmosfera isenta de oxigênio, foi reportada inicialmente por Perdomo *et al.*[101]; os depósitos assim formados mostraram excelente qualidade e pureza, já que estes alcóxidos contém quantidades suficientes de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos. Esta metodologia permite a deposição de óxidos metálicos pelo método Sol-Gel em substâncias que são reativas com o oxigênio. Neste sentido, Caires[105] desenvolveu uma metodologia para a modificação de partículas de carbono com óxidos metálicos pelo método Sol-Gel. Assim, a técnica de Sol-Gel será utilizada neste trabalho para realizar uma modificação superficial direta no eletrodo de DDB.

1.4 PESTICIDAS

O ser humano, no início dos tempos, era nômade. Conforme o tempo foi passando, o homem passou a se fixar num determinado local, se tornando, então, sedentário. Essa fixação se deve, entre outros fatores, à agricultura, o cultivo de alimentos.

O homem aprendeu a produzir seu alimento para sua subsistência, depois passou a utilizá-lo como moeda de troca e hoje, também o comercializa. Com a crescente necessidade de se produzir cada vez mais alimentos, foram surgindo várias técnicas que garantem uma boa colheita, como a irrigação e a adubação. Mas para se obter um bom resultado do plantio, era necessário eliminar as pragas que infestavam as lavouras, causando danos ao alimento e, principalmente, afetando a comercialização. A partir dessa tentativa de exterminar pragas, surgiram os pesticidas, também conhecidos como agrotóxicos, praguicidas ou defensivos agrícolas[106].

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) define-se pesticida como toda substância capaz de controlar uma praga, em sentido amplo, que possa oferecer risco ou incômodo às populações e ambiente[107].

A utilização de substâncias químicas, como forma de controle ou eliminação dos problemas decorrentes dos ataques de pragas e doenças nas plantas cultivadas e nos animais de criação, pode ser identificada em registros que remontam à Antiguidade Clássica. Escrituras gregas e romanas de mais de 3000 anos já mencionavam o uso de produtos químicos como o arsênio, utilizado no controle de insetos. Compostos orgânicos como a piretrina, obtida das flores de crisântemos (*Chrysanthemum sp*), eram utilizados como inseticidas pelos chineses há cerca de 2000 anos atrás. Povos do deserto protegiam suas tendas de armazenamento de cereais acrescentando pó de piretro sobre os grãos, ou pendurando feixes dessas flores na entrada das tendas, os quais serviam como repelentes de moscas e mosquitos.

O consumo mundial de agrotóxicos sofreu um rápido incremento na última metade deste século. Entre os anos 50 e 80, o crescimento se deu a uma taxa anual de cerca de 10%[108].

Os pesticidas podem ser classificados quanto ao grupo de organismos que controla, pela sua composição e pela classificação toxicológica em função do DL_{50} (valor da dose média letal, por via oral, sobre a toxicidade da maioria dos pesticidas, representada por miligramas do produto tóxico por quilo de peso vivo, necessários para matar 50% de ratos e outros animais testes). Estas classificações podem ser vistas nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1 - Classificação dos Pesticidas segundo os organismos que controlam

GRUPO DE PESTIDAS	PESTE CONTROLADA
Acaricidas	Ácaros
Avicidas	Aves
Bactericidas	Bactérias
Carrapaticidas	Carrapatos
Cupinicidas	Cupins
Formicidas	Formigas
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Ervas daninhas
Inseticidas	Insetos
Larvicidas	Larvas
Moluscicidas (ou Molusquicidas)	Moluscos
Nematicidas	Vermes
Piolhicidas	Piolhos
Pisticidas	Peixes
Predacidas	Vertebrados
Purguicidas	Pulgas
Raticidas	Roedores

Tabela 2 - Classificação dos Pesticidas quanto à sua composição química

PESTICIDAS	COMPOSIÇÃO
Botânicos	nicotina, sabadina, piretrina e retenona
Orgânicos de síntese	carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados
Inorgânicos	arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, mercúrio, zinco, cobre, etc

Tabela 3 - Classificação toxicológica dos Pesticidas em função do DL_{50}*

CLASSE TOXICOLÓGICA	DESCRIÇÃO	FAIXA INDICATIVA DE COR
I	Extremamente tóxicos (DL_{50} < 50 mg/kg de peso vivo)	Vermelho
II	Muito tóxicos (DL_{50} – 50 a 500 mg/kg de peso vivo)	Amarelo
III	Moderadamente tóxicos (DL_{50} – 500 a 5000 mg/kg de peso vivo)	Azul
IV	Pouco tóxicos (DL_{50} > 5000 mg/kg de peso vivo)	Verde

*Dose Letal de um veneno para 50% dos animais testados. Exprime-se em miligrama de produto por quilograma de massa corporal do animal.
Fonte: EMBRAPA[109]

O primeiro elemento químico utilizado em pesticida foi o enxofre, que depois deu lugar a outros compostos químicos como o arsênio e o mercúrio. A partir do

século XVII, passaram a utilizar em larga escala pesticidas à base de nicotina, extraída da folha do tabaco. A partir daí, a indústria desses compostos só cresceu e se expandiu, dando origem às mais modernas fórmulas encontradas no mercado atual[106].

Dentre os benefícios mais importantes que a utilização dos pesticidas nos trouxe, destacam-se:

- o aumento da produção de alimentos devido à proteção das plantas contra agentes patogênicos, parasitas, predadores e à diminuição de competição com outras plantas indesejáveis (ervas daninhas);
- a proteção de milhões de vidas humanas pela prevenção de certas doenças;
- a precaução do apodrecimento de alimentos colhidos e armazenados.

Contrariando estes benefícios, apontam-se graves consequências pela utilização dos pesticidas convencionais, como por exemplo:

§ a destruição de espécies, animais e vegetais, que não são o alvo do pesticida aplicado;

§ a contaminação ambiental, mais ou menos generalizada, afetando as cadeias alimentares;

§ a indução de mecanismos de resistência nos organismos-alvo.

Dentre as características que tornam um pesticida eficaz, que são enunciadas a seguir, estão na base de possíveis contaminações:

ü são compostos químicos que persistem por longos períodos de tempo em formas biologicamente ativas, podendo manifestar efeitos diretos nos organismos expostos, ou indiretos, na estrutura das populações;

ü embora pouco solúveis e pouco voláteis, podem ser distribuídos pela água e pelo ar em baixas concentrações e a grandes distâncias;

ü passívies de se acumularem nos organismos expostos a baixas concentrações, podendo atingir níveis biologicamente significativos.

Um outro problema que se coloca quando da utilização dos pesticidas, é a sua falta de seletividade. Para que um pesticida seja absolutamente seletivo, é necessário que ele manifeste os seus efeitos tóxicos apenas no organismo ou

organismos para o qual foi selecionado, sem afetar qualquer outro ser vivo (animal ou vegetal). Todavia, este tipo de seletividade absoluta não se verifica, embora já exista certo grau de especificidade entre as diversas categorias de pesticidas utilizados com mais frequência[110].

Os danos à saúde humana, devido ao descuido na utilização de pesticidas, são: irritação na pele e nos olhos, problemas respiratórios, câncer em vários órgãos, distúrbios sexuais, como a impotência e a esterilidade. Em casos de intoxicação aguda, pode levar à morte.

Aplicações de pesticidas em lavouras podem contaminar lençóis freáticos e rios, levando à morte de seres que vivem nesses locais. Quando utilizado excessivamente, provocam na praga uma resistência cada vez maior a esses compostos, o que leva à necessidade de usar doses maiores e produtos mais fortes. A planta também sofre impactos com o uso de pesticidas, já que isso afeta sua estrutura física, bem como seu metabolismo. O ser humano, evidentemente, é também é muito prejudicado pelo uso de pesticidas, tanto para os que manipulam, quanto para os que consomem alimentos cultivados com essas substâncias.

De um modo geral, o consumo desses agentes no meio rural decresce na seguinte ordem: herbicidas > inseticidas > fungicidas. Embora os herbicidas sejam mais utilizados, em geral a toxicidade deste grupo de substâncias é inferior à dos inseticidas[111]. Estes englobam compostos quimicamente bastante diferenciados, que podem ser agrupados em quatro categorias principais: os organoclorados, os piretróides, os organofosforados e os carbamatos[112]. Os compostos pertencentes à categoria dos organofosforados e à dos carbamatos apresentam mecanismo comum de ação baseado na inibição da acetilcolinesterase[113] e são os responsáveis pelo maior número de intoxicações no meio rural[114].

O uso de pesticidas na agricultura está muito difundido, pois são considerados essenciais para conseguir melhores condições de cultivo. A lista de substâncias utilizadas nesta atividade inclui algumas perigosas, o que levou organizações como a FAO (do inglês, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*)[115] e a OMS, a insistirem na necessidade de se adotar precauções em sua manipulação e venda. Conforme prevê a FAO, a população mundial atual, de 6,5 bilhões, será de 8 bilhões em 2025. Não somente haverá mais pessoas, como precisará melhorar a dieta alimentar. A disponibilidade de terras aráveis é restrita na maioria dos países. Ao mesmo tempo, é cada vez maior o apelo mundial

para a preservação dos recursos naturais. Portanto, as populações necessitam de mais alimentos, sem aumentos de áreas de cultivo. Os pesticidas são fundamentais para os agricultores melhorarem a produtividade e a qualidade dos alimentos, das fibras e dos vegetais utilizados como fontes renováveis de energia. Logo, trata-se de uma tecnologia imprescindível para a humanidade[116].

Neste sentido, o desenvolvimento de métodos precisos de qualificação e quantificação de resíduos de pesticidas e de produtos de degradação desses compostos no meio-ambiente, é extremamente necessário.

1.4.1 PESTICIDAS NO CENÁRIO BRASILEIRO

"A filosofia do risco zero é politicamente inadequada, socialmente suicida e cientificamente ingênua".

(Claud Goellner - Professor na Universidade de Passo Fundo, Rio Grande do Sul, Brasil).

No Brasil, os órgãos responsáveis pela avaliação e concessão do registro de pesticidas são: MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento), IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente), vinculado ao Ministério do Meio Ambiente e ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), do Ministério da Saúde. Antes de serem levados para a análise desses três órgãos, há o trabalho de centenas de especialistas em regulamentação e registro, pertencentes aos quadros das indústrias[117]. O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é o órgão responsável que estabelece os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano e os limites máximos admitidos, padrões estes que dependem do agrotóxico utilizado.

Há uma legislação específica e nela encontra-se a Lei Federal 7.802 de 11.07.89, também chamada de "**Lei dos Agrotóxicos".** O Artigo 15 da Lei 7.802 determina que, aquele que comercializa, transporta ou usa agrotóxicos não registrados no País e em desacordo com a citada Lei, pratica crime, sujeito à pena de reclusão de 2 a 4 anos mais multa. O item IX, do Artigo 17, determina que, a critério do órgão competente, sejam destruídos os vegetais (soja, feijão, trigo,

algodão, etc), e alimentos processados com os referidos vegetais, nos quais tenha havido a aplicação de agrotóxicos de uso não autorizado no Brasil (contrabandeados). Mais ainda, o mesmo artigo legal, em seu parágrafo único, manda que a autoridade fiscalizadora faça a divulgação das sanções impostas aos infratores desta lei[118].

Conforme definido na Lei 7.802/1989, pesticidas são produtos e agentes de processos químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos[117].

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), o Brasil, em 2008, já se tornou o líder no mercado mundial em uso de defensivos agrícolas[119]: 733,9 milhões de toneladas, ultrapassando os Estados Unidos (646 milhões de toneladas). Em 2007, as vendas no Brasil significaram 5,372 bilhões de dólares e em 2008, 7,125 bilhões.

O diretor da ANVISA, José Agenor Álvares da Silva, afirmou que o país é responsável por 1/5 do consumo mundial de agrotóxicos. O Brasil usa 19% de todos os defensivos agrícolas produzidos no mundo; os Estados Unidos, 17%; e o restante dos países, 64%. Ele citou uma pesquisa segundo a qual o uso desses produtos cresceu 93% entre 2000 e 2010 em todo o mundo, mas no Brasil o percentual foi muito superior (190%). Segundo o diretor, existem atualmente no país 130 empresas produtoras de defensivos agrícolas, que fabricam 2.400 tipos diferentes de produtos. Em 2010, foram vendidas 936 mil toneladas de agrotóxicos, negócio que movimenta US$ 7,3 bilhões[120], o que corresponde a cerca de 7% do total das vendas de produtos da agropecuária brasileira, estimadas em R$ 180 bilhões nesse ano[121].

A cultura que mais consome agrotóxico é a soja. No total, os herbicidas representam cerca de 45% das vendas, os inseticidas 29%, e os fungicidas 21%[122].

O agronegócio brasileiro é o principal responsável pela solidez econômica do Brasil, tanto pela manutenção da oferta de alimentos baratos, quanto pela geração de empregos e distribuição interna de renda, e também pela atuação no mercado internacional como um dos maiores exportadores de alimentos. Os números são expressivos. A agropecuária foi responsável por 42% dos valores exportados pelo

Brasil em 2009, colaborando para os números positivos apresentados pela balança comercial[123].

O bom desempenho do agronegócio se refletiu nas vendas de defensivos agrícolas do ano passado. As indústrias terminaram o ano de 2011 com vendas recordes de US$ 8,5 bilhões, 16,3% mais do que as de 2010. Em reais, a comercialização somou R$ 14,1 bilhões, com evolução de 11%. Os dados são da Associação Nacional de Defesa Vegetal (ANDEF) e do SINDAG. "O ano passado terminou bem, mas agora estamos olhando para este [2012] com olhos cautelosos", diz Eduardo Daher, diretor-executivo da ANDEF[124].

O mercado brasileiro de agrotóxicos é o maior do mundo, com 107 empresas aptas a registrar produtos, e representa 16% do mercado mundial. Somente em 2009, foram vendidas mais de 780 mil toneladas de produtos no país. Além disso, o Brasil também ocupa a sexta posição no ranking mundial de importação de agrotóxicos[125].

A ANVISA, por meio do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)[126], divulgou em 07/12/2011 os dados da presença de resíduos significativos de pesticidas em alimentos, relativos ao ano de 2010. O pimentão, o morango e o pepino lideram o ranking dos alimentos com o maior número de amostras contaminadas por agrotóxico no ano em questão. Mais de 90% das amostras de pimentão analisadas pelo programa apresentaram contaminação. No caso do morango e do pepino, o percentual de amostras contaminadas foi de 63% e de 58%, respectivamente. Dois tipos de problemas foram detectados pela ANVISA nestas amostras: presença de resíduos de agrotóxicos acima do permitido e uso de agrotóxicos não autorizados para estas culturas. As amostras foram coletadas em 25 estados do país e no Distrito Federal. São Paulo foi o único Estado a não participar do programa em 2010.

O diretor do Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador do Ministério da Saúde, Guilherme Franco Netto, afirmou que, em 2011, foram registrados mais de 8 mil casos de intoxicação por agrotóxicos no Brasil. Segundo ele, essas notificações não expressam o número real, que é maior. Participante de audiência da Comissão de Agricultura, Pecuária, Abastecimento e Desenvolvimento Rural, Franco Netto destacou que, de 2005 a 2010, houve aumento do consumo de agrotóxicos no País, assim como das notificações de intoxicação. De acordo com ele, dois grupos populacionais estão mais expostos à

contaminação por agrotóxicos: adultos jovens (20 a 49 anos) e crianças, intoxicadas por exposição acidental ao produto. O diretor citou ainda o estudo feito pela Universidade Federal da Bahia que aponta aumento, na última década, da mortalidade provocada por exposição aos agrotóxicos. Entre os trabalhadores agrícolas, os registros revelam que o número de mulheres afetadas é maior do que o de homens[127].

É claramente evidente a problemática da utilização de pesticidas na agricultura brasileira e a consequente contaminação de alimentos e águas, visto que a maioria destes compostos apresenta uma considerável persistência no ambiente.

1.4.2 CARBARIL

A crescente preocupação sobre a poluição ambiental por inseticidas clorados, não degradáveis no ambiente, tem levado ao uso dos organofosforados e carbamatos para várias finalidades: agricultura, pecuária, ambiente doméstico e em saúde pública. Isto se deve às suas eficácias como inseticidas, assim como ao fato de que estes compostos não se acumulam na natureza e são de decomposição relativamente rápida após a aplicação, se comparados aos inseticidas clorados. Assim, embora ofereçam menor risco para o meio ambiente, os inseticidas organofosforados e carbamatos são altamente tóxicos para animais e humanos, e as intoxicações provocadas por esses compostos têm aumentado, particularmente, nos países em desenvolvimento.

Os carbamatos fazem parte de um grande grupo de pesticidas sintéticos, derivados de ésteres do ácido carbâmico. Foram desenvolvidos e usados em grande escala nos últimos quarenta anos e mais de cinqüenta carbamatos são conhecidos. Apresentam alta eficiência praguicida, principalmente na atividade inseticida, com baixa ação residual, baixa toxicidade em longo prazo e com amplo espectro de uso.

Atualmente, os carbamatos disponíveis no mercado são: Aldicarb (Temik®), Aminocarb (Metacil®), Carbaril (Sevin®), Carbofuran (Carboran®, Furadan®), Landrin (Landrin®), Metacalmato (Bux®), Metiocarb (Mesurol®), Metomil (Lannate®, Nudrin®), Mexacarbato (Zectran®), Propoxur (Baygon®, Unden®)[128].

O Carbaril (1-naftil N-metilcarbamato) é essencialmente utilizado como inseticida, de largo espectro, para o controle de pragas em culturas, como abacaxi, abóbora, alho, algodão, batata, cebola, feijão, maçã, tomate, entre outras, além do uso como moluscicida e acaricida[129]. É um sólido cristalino branco, comercialmente

conhecido por Sevin 850®, registrada pela BAYER. É o terceiro inseticida mais usado nos Estados Unidos em jardins residenciais, na agricultura comercial e nas pastagens. Cerca de 11 milhões de quilogramas foram aplicados às culturas agrícolas dos EUA em 1976[130]. Apesar de aprovado por mais de 100 culturas nos EUA, o carbaril é ilegal em vários países, dentre eles o Reino Unido, Áustria, Dinamarca, Suécia, Alemanha e Angola.

O governo do Reino Unido admite a existência de ligações entre o carbaril e o câncer. A ANVISA[131] estabeleceu os LMRs (Limites Máximos de Resíduos) permitidos para o carbaril em diferentes culturas agrícolas, sendo o valor para a cultura do abacaxi de 500 µg kg^{-1}, por exemplo.

A fórmula bruta do carbaril é $C_{12}H_{11}NO_2$. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1 e, na Tabela 4, algumas propriedades físicas.

Figura 1 - Fórmula estrutural do carbaril.

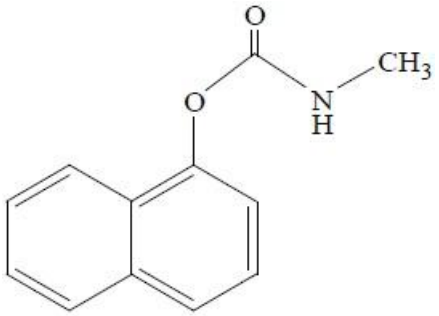


Tabela 4 - Propriedades físicas do carbaril[132]

Massa molar / g mol^{-1}	201,22
Ponto de fusão / ºC	142
Solub. em água / g L^{-1}	0,12

A tecnologia de aplicação deste pesticida é terrestre e aérea (com o uso de equipamentos terrestres e aeronaves agrícolas), utilizando a técnica de pulverização. Seu modo de ação se dá por contato e ingestão. Sua Classificação

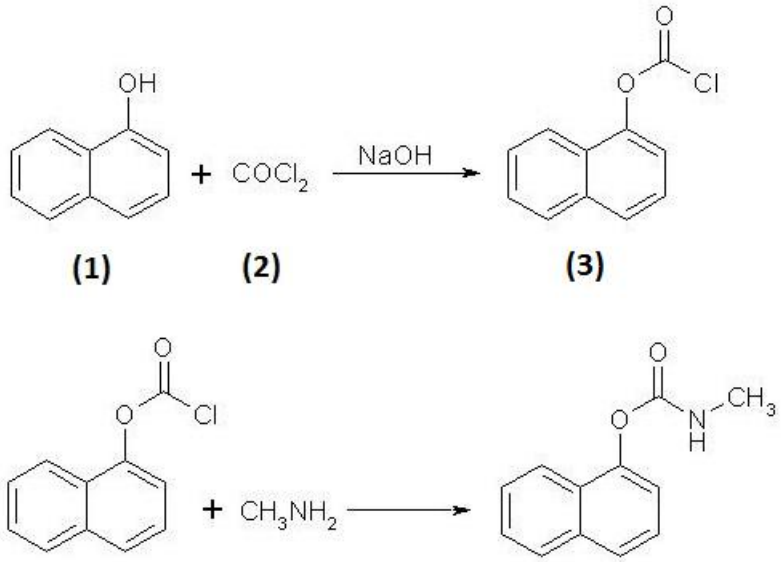
Toxicológica é III (medianamente tóxico) e sua Classificação Ambiental é II (produto muito perigoso ao meio-ambiente). Não é inflamável, nem corrosivo. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) registrou o carbaril como Sevin 480 SC, sob o número 918600[133].

A exposição de humanos a este composto pode causar inibição das enzimas colinesterases, originando problemas neurológicos[134]. Há inibição da acetilcolinesterase (AChE), que tem a ação de degradar o neurotransmissor acetilcolina (ACh). Com a AChE inibida, há acúmulo de ACh nos receptores muscarínicos, nicotínicos e no Sistema Nervoso Central. De acordo com o tempo de recuperação da colinesterase, esta inibição é considerada reversível no caso dos carbamatos, já que o complexo é menos estável, permitindo a recuperação da colinesterase mais rapidamente. Os carbamatos inativam a acetilcolinesterase temporariamente. A enzima carbamilada é instável e a regeneração da acetilcolinesterase é relativamente rápida quando comparada com a enzima fosforilada. Assim, os pesticidas carbamatos são menos perigosos em relação à exposição humana do que os organofosforados.

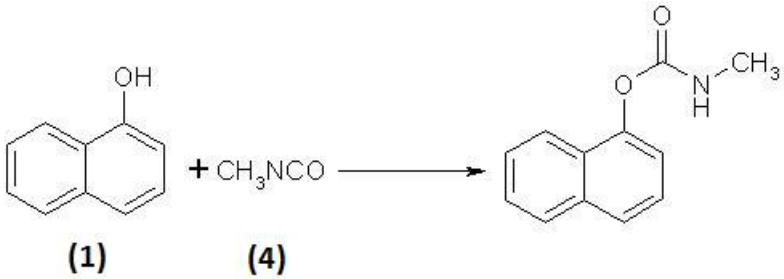
O carbaril é pouco tóxico para peixes, altamente tóxico para microcrustáceos, moderadamente tóxico para algas, altamente tóxico para minhocas. Também é utilizado no controle de pulgas, carrapatos e piolhos em alguns países.

Existem três rotas de síntese do carbaril, apresentadas a seguir:

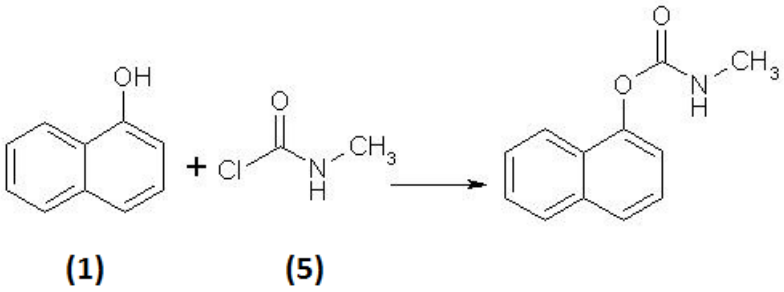
1) Usando 1-naftol, também chamado de α-naftol (1) e fosgênio (2) → (1) é primeiramente convertido no seu <u>cloroformiato</u> (3), que é então tratado com metilamina para dar o produto desejado:



2) Usando 1-naftol (1) e isocianato de metila (4):



3) Com 1-naftol (1) e cloreto de carbâmico (5):



Nestas três vias de síntese do carbaril são utilizadas substâncias altamente tóxicas, tais como: fosgênio (gás incolor utilizado como uma arma química durante a I Guerra Mundial[135]), isocianato de metila (irritante, perigoso para a saúde humana e estava envolvido no desastre de Bhopal, na Índia[136]) e cloreto de carbâmico[137].

Na Tabela 5 estão listadas as informações sobre a toxicologia do pesticida carbaril.

Tabela 5 - Informações toxicológicas do carbaril[138]

TOXICOLOGIA	DESCRIÇÃO
Toxicidade aguda por via oral	DL_{50} (rato) 212 mg/kg
Toxicidade aguda por inalação	CL_{50}^{*} (rato) > 50 mg/L Tempo de exposição: 4 horas
Toxicidade dérmica aguda	DL_{50} (coelho) > 2000 mg/kg
Irritação na pele	Ligeiramente irritante (coelho)
Irritação nos olhos	Ligeiramente irritante (coelho)
Sensibilização	Não sensibilizante (cobaias)

*Concentração Letal para 50% dos animais testados.

Em caso de intoxicação, os sintomas de alarme são: fraqueza, dor de cabeça, opressão do peito, visão turva, pupilas não reativas, salivação abundante, suores, náuseas, vômitos e cólicas abdominais. O antídoto e o tratamento (informações para uso médico) para esses casos são: Sulfato de Atropina, pela via intramuscular ou intravenosa, eventualmente também por via oral: 1 a 6 mg cada 5 a 30 minutos, até atropinização leve. Contra-indicação: Oximas (Contrathion).

1.4.3 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CARBARIL EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Muitos trabalhos foram encontrados na literatura a respeito da determinação de carbaril, metilparation (MP) e 4-nitrofenol (4-NF), utilizando principalmente

biossensores baseados na inibição da enzima acetilcolinesterase (AChE), eletrodos de carbono vítreo ou de pasta de carbono modificados, eletrodos de mercúrio e eletrodos de diamante dopado com boro.

Os biossensores baseados na inibição da enzima AChE pelos pesticidas MP e carbaril são bastante utilizados. Del Carlo *et al.*[139] mostraram a aplicação de um ensaio eletroquímico baseado na inibição desta enzima utilizando eletrodos impressos para a determinação de resíduos destes compostos em amostras de alimentos (ovo, carne bovina, leite e mel) após pré-tratamento das matrizes.

Pedrosa *et al.*[140] estudaram a imobilização da AChE sobre camadas auto-organizadas de eletrodo de ouro para a determinação do MP e do carbaril, entretanto este estudo não mostrou a aplicação do método em matrizes ambientais. Em outro trabalho, Pedrosa *et al.*[141] relataram a aplicação desse sensor para a determinação dos mesmos pesticidas em amostras de águas e de alimentos (tomate, maçã e laranja), comparando os resultados com aqueles obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

No primeiro trabalho de Du *et al.*[142], os autores desenvolveram um método eletroquímico para a determinação dos pesticidas MP, monocrotofós e carbaril usando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro coloidais. O sinal analítico se baseou na diminuição da atividade da enzima AChE, ocasionada pela interação com os pesticidas. Valores de LD e aplicações do biossensor para a detecção dos analitos em matrizes ambientais não foram relatados.

No segundo trabalho[143], foi desenvolvido um método para a imobilização da AChE em eletrodos de ouro modificados com monocamadas auto-organizadas de cisteamina acoplados com “CdTe quantum dots” para a determinação amperométrica de carbaril. As nanopartículas de CdTe aumentaram a área da superfície para a imobilização da enzima e sua atividade eletrocatalítica promoveu a eletro-oxidação da tiocolina, aumentando a sensibilidade de detecção do pesticida. O biossensor foi aplicado para a determinação direta do analito em amostras de alho sem pré-tratamentos. No terceiro estudo[144], foi mostrada a determinação quantitativa do carbaril usando um sensor amperométrico baseado na inibição da enzima AChE em que a quitosana é depositada eletroquimicamente sobre a superfície de um eletrodo de ouro. A metodologia foi aplicada em amostras de alho sem pré-tratamentos.

Em outro trabalho[145], os autores imobilizaram a enzima AChE em nanotubos de carbono de paredes múltiplas sobre monocamadas auto-organizadas de alcanotióis depositadas sobre eletrodo de ouro. Este sensor foi aplicado para determinação de carbaril em amostras de alho. Cai e Du[146] também imobilizaram a enzima AChE ligada covalentemente a um compósito de acetato-celulose e nanotubos de paredes múltiplas sobre eletrodos impressos para a determinação do carbaril. Este sensor também foi aplicado para a determinação do composto em amostras de alho.

Bucur *et al.*[147] desenvolveram um biossensor amperométrico para a determinação de pesticidas carbamatos, entre eles o carbaril, baseado na inibição da enzima AChE. A enzima foi imobilizada pelo método Sol-gel em eletrodos impressos modificados com 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano (TCNQ). A atividade enzimática foi monitorada pela medida da tiocolina produzida pela hidrólise da acetiltiocolina, usando o TCNQ como medidor. Esse biossensor foi aplicado para análises dos compostos em dois tipos de água potável.

Skladal *et al.*[148] desenvolveram biossensores para a determinação de carbamatos (aldicarb, carbofuran, carbaril, metomil e propoxur) em legumes, baseado em cinco diferentes colinesterases como elementos de reconhecimento e eletrodos impressos como transdutores amperométricos. O biossensor foi usado com sucesso para análise direta dos pesticidas em extratos de batata e cenouras, sem etapas de pré-tratamentos.

A determinação analítica do MP, 4-NF e carbaril em águas naturais por SWV[149,150], uma técnica bastante utilizada para a determinação de pesticidas[151-154] sobre eletrodos de mercúrio e de DDB, foi realizada por Pedrosa *et al.*[155,156] e Codognoto *et al.*[157]. Em todos esses estudos sobre o eletrodo de DDB, observou-se a frequente inativação eletródica devido à adsorção e/ou insolubilização de produtos da oxidação e/ou redução dos analitos, sendo necessárias constantes reativações da superfície do DDB. Portanto, no presente trabalho, a determinação de carbaril por SWV em amostras de águas residuais será feita com ativação da superfície eletródica.

Nos parágrafos anteriores, assim como as discussões incluídas nas referências apresentadas, pode-se concluir que o eletrodo de diamante dopado com boro é eficaz na combustão eletroquímica de moléculas orgânicas devido às suas características catalíticas. Qualquer reação eletródica que inclui uma etapa de

adsorção ou interação com a sua superfície é completamente desfavorecida. A decomposição eletroquímica da água, com suas etapas de adsorção e desprendimento de hidrogênio e oxigênio, ocorre apenas em altos valores de potenciais (~ ± 2,0 V). Assim, na polarização positiva, o anodo terá radicais OH·, necessários para a eletro-oxidação das moléculas orgânicas, apenas em altos potenciais e, assim, formar-se-á radicais altamente energéticos. Estas são condições perfeitas para a eletrocombustão de moléculas orgânicas.

Por outro lado, as suas características hidrofóbicas demandam uma ativação constante em altos valores de potenciais. Esta ativação é transitória e pode ser perdida durante o experimento eletroquímico. Isto faz com que o eletrodo de diamante dopado com boro sem modificação superficial seja um sensor trivial, com baixa repetibilidade e altos valores de limites de detecção.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um eletrodo de diamante dopado com boro modificado diretamente pelo método Sol-Gel para a determinação mais eficiente de pesticida carbaril e sua aplicação na análise de águas. Adicionalmente, será realizada uma avaliação da degradação eletroquímica no mesmo pesticida.

Este objetivo geral pode ser detalhado nos seguintes itens:

(a) Estudos fundamentais da superfície do DDB pelas técnicas de voltametria cíclica, visando entender o comportamento deste eletrodo em meio ácido;
(b) Modificação direta na superfície do DDB com óxidos de chumbo (PbO_x), com o objetivo de testar a viabilidade do método Sol-Gel para esta finalidade. Este novo material será testado pela técnica de voltametria cíclica, para avaliar a eficiência do mesmo em relação ao DDB não modificado;
(c) Utilização da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para avaliar as topologias superficiais do eletrodo de diamante e do eletrodo modificado, e Microscopia Digital para observar essa modificação;
(d) Caracterizações físicas do modificador PbO_x por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratometria de raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de raios-X (EDS);
(e) Determinação analítica de carbaril, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) com o eletrodo de DDB e o de PbO_x/DDB;
(f) Aplicação da metodologia em amostras de água de dois córregos da cidade de São Carlos – SP, utilizando o eletrodo PbO_x/DDB;
(g) Comparação dos resultados das SWVs com os obtidos por Espectroscopia de UV-Vis;
(h) Avaliação da eficiência dos eletrodos na degradação eletroquímica do carbaril e aplicação desta metodologia em amostras de água com o eletrodo PbO_x/DDB.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Na Tabela 6 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho, com as suas respectivas procedências e purezas.

Todas as soluções aquosas deste projeto foram preparadas utilizando água proveniente do sistema Milli-Q da Milipore® (sistema de água ultrapura).

Tabela 6 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho

Reagente	Procedência	Pureza
Acetilacetonato de Chumbo (II)	Aldrich®	97,0 %
Ácido Sulfúrico	Merk®	Suprapuro 96,0 %
Ácido Acético Glacial	Merck®	P.A. 99,8 %
Ácido Bórico	Synth®	P.A.-C.A.S. 99,9 %
Ácido Fosfórico	Mallinckrodt®	85 %
Hidróxido de Sódio	Mallinckrodt®	99,1 %
Álcool Etílico Absoluto Anidro	J.T. Baker®	P.A.-C.A.S. 99,7 %
Álcool Isopropílico	Vetec®	P.A. 99,5 %
Acetonitrila	Tedia®	99,9 %
Carbaril PESTANAL®	Fluka Analytical®	99,8 %

As medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}).

Para realizar os estudos da determinação eletroquímica de carbaril, utilizou-se solução tampão Britton-Robinson com concentração de 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0),

preparada pela mistura de ácido acético, ácido bórico, ácido fosfórico (4,0 x 10^{-2} mol L^{-1}) e solução de hidróxido de sódio 1,0 mol L^{-1} para correção de pH.

A solução estoque de carbaril foi preparada em acetonitrila na concentração de 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}.

3.1.2 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.2.1 Equipamentos

Para caracterizações químicas, os experimentos de voltametrias cíclicas foram realizados utilizando um sistema eletroquímico modelo VOLTALAB PGZ402 RADIOMETER. As voltametrias de onda quadrada foram executadas em um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 30.

Os espectros no ultravioleta visível (UV-Vis) foram feitos no espectrofotômetro JASCO V-630.

As eletrólises potenciostáticas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 30 acoplado a um detector espectrofotométrico de UV/VIS da AVANTES (AvaSpec–2048).

Para caracterização física, medidas de Difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas em um equipamento CARL ZEISS-JENA, URD-6, que opera com radiação CuKα (λ = 0,15406 nm) varrendo a 1° min^{-1}, para valores de 2θ entre 5° e 100°. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos eletrodos de trabalho foram realizadas no NANOSURF EASYSCAN 2.

As fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 15 kV. As amostras foram recobertas com 10 nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Na Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDS), a análise foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV a 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico

ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82A e I probe de 950pA.

Também, foram obtidas imagens digitais dos eletrodos de trabalho em um microscópio HIROX KH-7700.

Para tratamento térmico do xerogel de PbO_x (em forma de pó - quando o solvente da solução precursora é evaporado), usado em caracterizações físicas, foi utilizado um forno EDGCON 3P FV-2 da EDG.

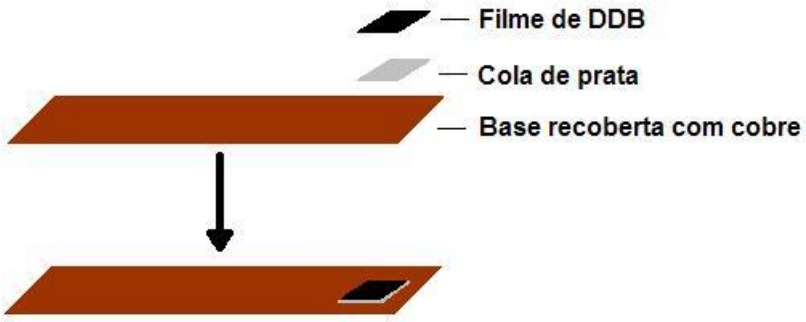
Os banhos de ultrassom para a homogeneização das soluções foram realizados em um aparelho de ultrassom THORNTON®. Para o preparo de PbO_x, pelo método Sol-Gel, utilizou-se o ultrassom de alta potência SONICATOR® (Sonicator Ultrasonic Processor XL).

3.1.2.2 Eletrodos

Para os eletrodos de trabalho, DDB e PbO_X/DDB (eletrodo de DDB modificado pelo método Sol-Gel com óxidos de chumbo), foram utilizadas placas de silício revestidas com filme de diamante, com área geométrica de 0,50 cm^2, preparadas no *Centre Suisse d'Eletronique et d'Microtechnique*, Nêuchatel, Suíça.

Os eletrodos foram sintetizados pela técnica de HF-CVD, com a temperatura do filamento compreendida entre 2440 e 2650 °C. A fase gasosa consistia em metano (CH_4) com excesso de H_2, sendo o gás de dopagem o trimetil-boro. O grau de dopagem de boro nestes eletrodos foi de 8000 ppm. Tanto o eletrodo de DDB como o de PbO_x/DDB foram montados da seguinte maneira: o filme de diamante foi fixado com cola de prata sobre uma placa de circuito integrado revestida com cobre e teve suas bordas recobertas com uma resina epóxi para evitar infiltrações (Figura 2).

Figura 2 - Representação esquemática do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB).



Como eletrodo auxiliar para todas as medidas eletroquímicas, utilizou-se uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente 1,0 cm^2, soldada a um fio de platina, embutida em vidro borossilicato e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações. O contato elétrico constituiu-se de um fio de cobre.

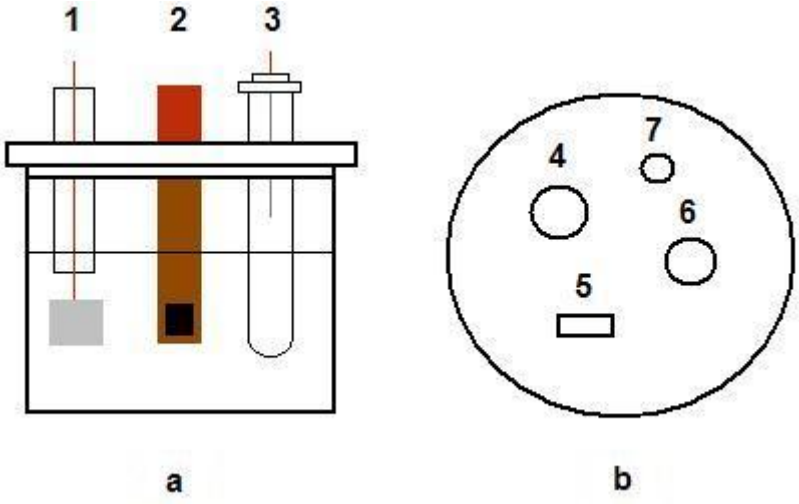
O eletrodo de referência utilizado em todo trabalho foi o Ag /AgCl/ KCl (3,0 mol L^{-1}).

Os três eletrodos estão ilustrados na Figura 3a.

3.1.2.3 Célula Eletroquímica

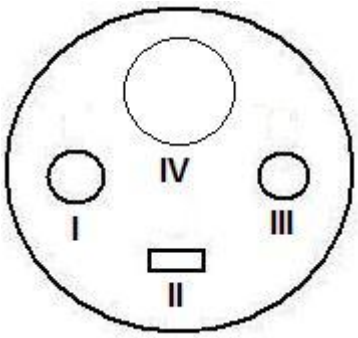
Para todos os estudos eletroquímicos realizados sobre os eletrodos de DDB e de PbO_x/DDB, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de um compartimento, confeccionada em vidro borossilicato com capacidade de 30 mL, representada na Figura 3a, equipada com tampa em politetrafluoretileno (PTFE), as quais possuíam orifícios para o eletrodo de referência, o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho, assim como para a entrada e saída de gases, Figura 3b.

Figura 3 - Representação esquemática da célula eletroquímica e eletrodos (a): 1- contra eletrodo, 2- eletrodo de trabalho e 3- eletrodo de referência. Representação esquemática da tampa em PTFE, visão de cima (b): 4- entrada para o eletrodo de referência, 5- entrada para o eletrodo de trabalho, 6- entrada para o contra eletrodo e 7- entrada/saída de gases.



Para os estudos das eletrólises potenciostáticas, utilizou-se a mesma célula e uma tampa em PTFE com orifícios para os eletrodos e para a entrada da ponteira do espectrofotômetro de UV-Vis (Figura 4).

Figura 4 - Representação esquemática da tampa em PTFE, visão de cima: I- entrada para o eletrodo de referência, II- entrada para o eletrodo de trabalho, III- entrada para o contra eletrodo e IV- entrada para a ponteira do UV-Vis.



3.1.3 AMOSTRAS DE ÁGUAS DE CÓRREGOS

Experimentos foram realizados em amostras reais de dois córregos da cidade de São Carlos, estado de São Paulo: o Córrego Santa Maria do Leme e o Córrego do Gregório.

Essas amostras foram coletadas em um trecho de cada córrego, tamponadas com solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) e estocadas, separadamente, em garrafas PET, para serem guardadas em refrigerador.

Para os estudos de determinação e de eletrólises potenciostáticas de pesticida, as amostras foram contaminadas com solução de 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} de carbaril.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO DDB

Sabe-se que a polarização catódica é uma maneira simples e rápida de ativar a superfície de diamante. Desta maneira, foi estudada a diferença das respostas eletroquímicas do eletrodo de DDB após as polarizações catódicas e anódicas, utilizando a técnica de voltametria cíclica. No tratamento anódico, aplicou-se o potencial de 3,0 V durante 30 minutos, correspondente à passagem de densidade de carga de, aproximadamente, 6 C cm^{-2}. No tratamento catódico, aplicou-se -3,0 V no mesmo intervalo de tempo de 30 minutos com passagem de densidade de carga de, aproximadamente, -600 C cm^{-2}. Ambas as polarizações foram realizadas em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

3.2.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA E APLICAÇÃO NO DDB

A preparação do PbO_x/DDB foi feita pela dissolução de uma massa do precursor metálico, acetilacetonato de chumbo (II), em um determinado volume de álcool isopropílico. Após dissolução do precursor e visando a obtenção de um sol extremamente homogêneo, a esta solução adicionou-se um volume tal de ácido

acético glacial de modo que a proporção de álcool isopropílico/ácido acético fosse de 3:2 v/v[105]. O conjunto final foi deixado sob agitação no sistema de ultrassom de alta potência por aproximadamente 5 minutos.

A aplicação da solução precursora na superfície do diamante foi realizada por pincelamento, utilizando-se um pincel Tigre n° 1. Após cada pincelada, o eletrodo era colocado em uma mufla a 80 °C, por 5 minutos, para secagem. Repetiu-se este procedimento por seis vezes. Após realizada a aplicação, o eletrodo foi densificado pelo tempo de uma hora em mufla, sob temperatura de 400 ^{o} C e em atmosfera de Argônio.

3.2.3 DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBARIL

Tanto o eletrodo de DDB como o de PbO_x/DDB foram utilizados para a determinação de carbaril por SWV. Para isso, alguns parâmetros foram otimizados, tais como frequência (f), amplitude (a) e incremento de varredura (ΔE_s).

Nesta determinação, foi utilizada a solução tampão BR com concentração de 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), com f = 10 s^{-1} , a = 100 mV e ΔE_s = 2 mV. Nestas condições, o processo de oxidação do carbaril é irreversível (ausência de corrente reversa).

As curvas analíticas foram obtidas pela adição de quantidades conhecidas do analito padrão à solução contendo somente o eletrólito suporte e às soluções contendo amostras de águas de córregos tamponadas.

Para as determinações dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), utilizou-se o procedimento recomendado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)[158], ou seja:

$$LD = 3\, S_B / b \qquad (4)$$

$$LQ = 10\, S_B / b \qquad (5)$$

onde S_B é o desvio padrão para a média das respostas voltamétricas do branco (n = 10), obtidas no mesmo potencial de pico do analito, e b é a tangente da curva analítica.

3.2.4 MATERIAL PARA CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

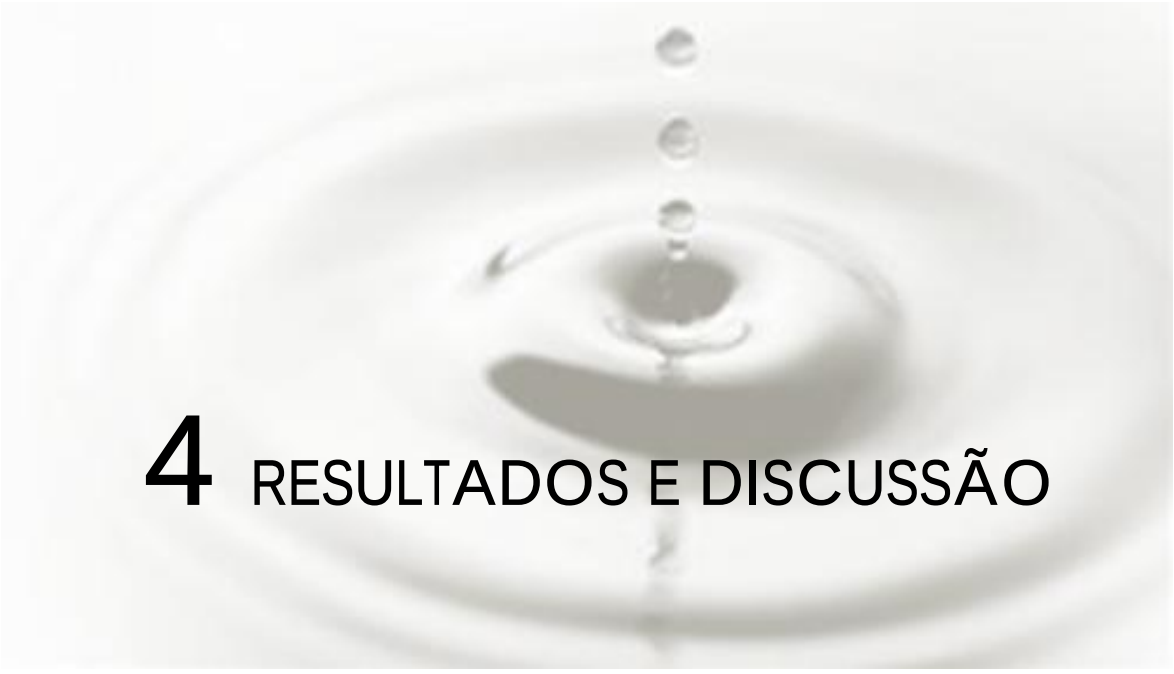
Para caracterizações de DRX, EDS e MEV, foi feita uma solução precursora de PbO_x como descrita na Seção 3.2.2, sem a aplicação na superfície do DDB. Essa solução foi deixada em uma chapa aquecedora para evaporação do solvente. O material resultante deste processo foi então submetido a um tratamento térmico em forno, em atmosfera de Ar, elevando-se a temperatura de 25° C a 400° C, durante 1 hora, a uma velocidade de 30° C/min (até atingir 400° C) para a remoção de resíduos orgânicos originados no processo de condensação do gel polimérico.

Nas imagens de AFM, assim como nas imagens digitais, utilizou-se o eletrodo de trabalho modificado com a solução precursora na superfície do DDB e o eletrodo sem modificação.

3.2.5 ESTUDO DAS ELETRÓLISES POTENCIOSTÁTICAS

Para uma avaliação preliminar sobre a degradação de carbaril a 3,0 V *vs* Ag/AgCl com os eletrodos de DDB e de PbO_x/DDB, o procedimento foi realizado a uma concentração de 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} de carbaril, em meio aquoso de solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) em um tempo de 21 horas. A cada 30 minutos de eletrólise, um espectro no UV-Vis era formado. Repetiu-se esse procedimento com amostras das águas dos córregos tamponadas.

O decaimento da concentração do composto foi observado pelos resultados obtidos pela espectroscopia de UV-Vis somente antes e depois da degradação efetuada.



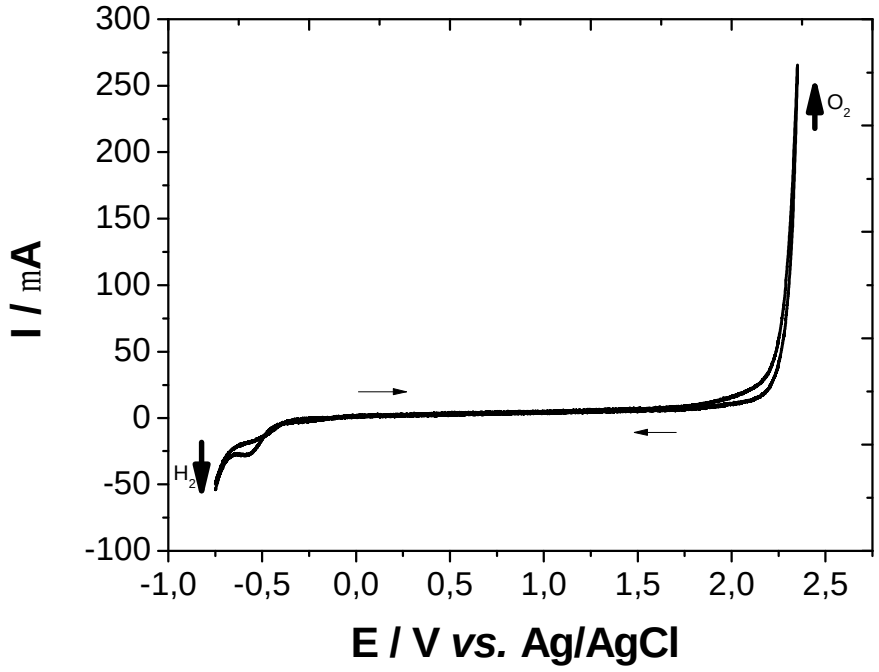
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS FUNDAMENTAIS DO DDB

4.1.1 JANELA ELETROQUÍMICA

Conforme mencionado anteriormente, o eletrodo de diamante dopado com boro apresenta, além de uma extensa janela eletroquímica, baixíssimos valores de correntes capacitivas em um longo intervalo de potenciais, sendo assim um grande candidato à realização de estudos eletroquímicos. O eletrodo de DDB apresenta uma região de potenciais entre -0,75 e 2,35 V, abaixo dos limites de estabilidade da água, possibilitando a realização de estudos eletroquímicos sem a interferência das reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio. A Figura 5 apresenta o comportamento do material em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}).

Figura 5 - Janela eletroquímica do eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}). Resposta após 5 ciclos sob velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1}.

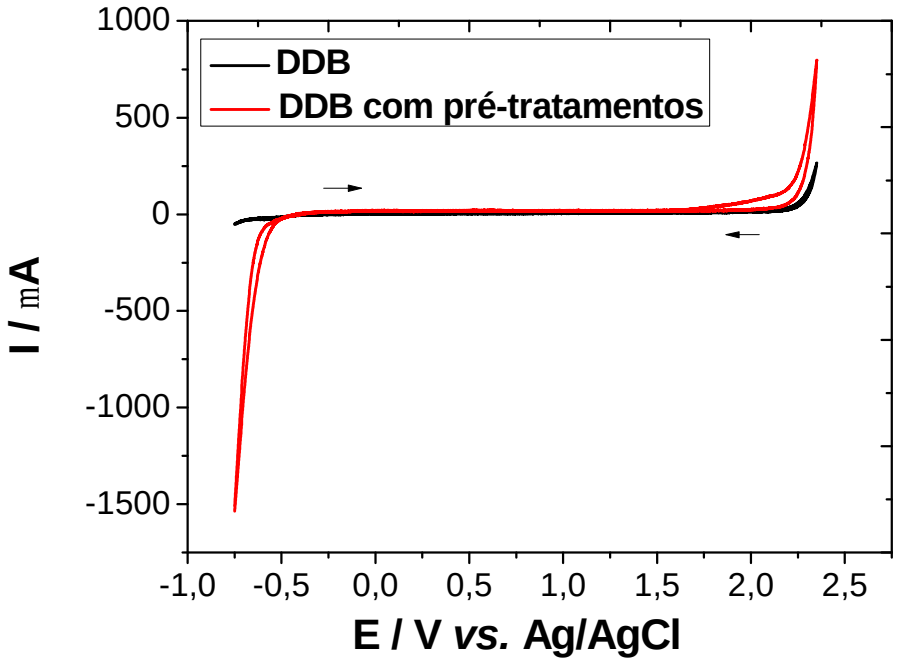


4.1.2 EFEITO DOS PRÉ-TRATAMENTOS NA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO DDB

Dois diferentes pré-tratamentos superficiais foram estudados no eletrodo de DDB. Estes pré-tratamentos são: pré-tratamento anódico (3,0 V, 30 min) e o pré-tratamento catódico (-3,0 V, 30 min).

Assim, a Figura 6 apresenta o efeito destes pré-tratamentos na janela eletroquímica de potencial em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) do eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro.

Figura 6 - Efeito dos pré-tratamentos sobre a janela eletroquímica de potencial apresentada pelo eletrodo de DDB com 8000 ppm de boro em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com resposta após 5 ciclos registrados a v = 10 mV s^{-1}. Experimentos realizados sobre o eletrodo como recebido e depois de 30 min de pré-tratamentos: anódico (3,0 V) e catódico (-3,0 V).



Nesta figura, notam-se diferenças significativas na janela eletroquímica de potencial, realizadas sobre o eletrodo como recebido e depois do mesmo sofrer os pré-tratamentos citados acima. Claramente, observa-se que os pré-tratamentos, que ativam a superfície criando sítios ativos, favorecem a adsorção de espécies

envolvidas na reação de desprendimento de oxigênio e hidrogênio que ocorrem, desta forma, em potenciais menos positivos e negativos, respectivamente.

O emprego dos pré-tratamentos no eletrodo de DDB tem um efeito significativo nas respostas eletroquímicas. O pré-tratamento anódico, provavelmente, promove a limpeza do eletrodo pela oxidação das moléculas adsorvidas em sua superfície. Já no pré-tratamento catódico, isto pode estar relacionado à formação de terminações superficiais de hidrogênio e, consequentemente, representando uma grande melhora na resposta eletroquímica, com uma superfície aparentemente mais hidrofílica e condutora.

Nesta mesma figura, observa-se também que o eletrodo de diamante dopado com boro apresenta, além de uma extensa janela eletroquímica, baixíssimos valores de correntes capacitivas, em um longo intervalo de potenciais. A linha de base para o eletrodo de DDB, que passou pelos pré-tratamentos (polarização anódica e catódica da superfície), revela uma superfície limpa e sem a presença de processos faradaicos, exceto um pequeno sinal anódico do final da varredura. Este sinal foi atribuído à presença de pequenas quantidades de carbono do tipo sp^2, como uma impureza da superfície[159,160].

O nível de dopagem dos eletrodos de filme de diamante é um fator determinante na largura da janela de potencial em meio ácido. Um estudo feito por Salazar-Banda[161], observou que a largura da janela é inversamente proporcional ao nível de dopagem do eletrodo, ou seja, quanto maior o nível de dopagem, menor será a janela de potencial observada, devido à maior condutividade superficial do eletrodo, que, por sua vez, está relacionada com a quantidade de sítios ativos (presumivelmente boro) presentes no eletrodo. Contudo, este material eletródico é um bom candidato para a realização de estudos eletroquímicos, sem a interferência das reações de decomposição da água. Além disso, ele garante a reprodutibilidade e a repetibilidade dos ensaios eletroanalíticos.

4.2 MODIFICAÇÃO DIRETA NA SUPERFÍCIE DO DDB

A principal razão da ampla janela de potenciais, característica dos DDBs, é relacionada com a grande dificuldade de se adsorver espécies reativas na superfície do DDB. Assim, as reações de desprendimento de hidrogênio (que envolve espécies H_{ads}) e de oxigênio (OH_{ads}) são fortemente desfavorecidas.

Entretanto, em algumas aplicações (como a que está relacionada ao objetivo deste trabalho), existe o interesse na promoção da adsorção de reagentes e/ou intermediários na superfície eletródica. Isto pode ser conseguido com a devida modificação desta superfície com filmes adequados de óxidos, polímeros condutores, moléculas orgânicas, etc.

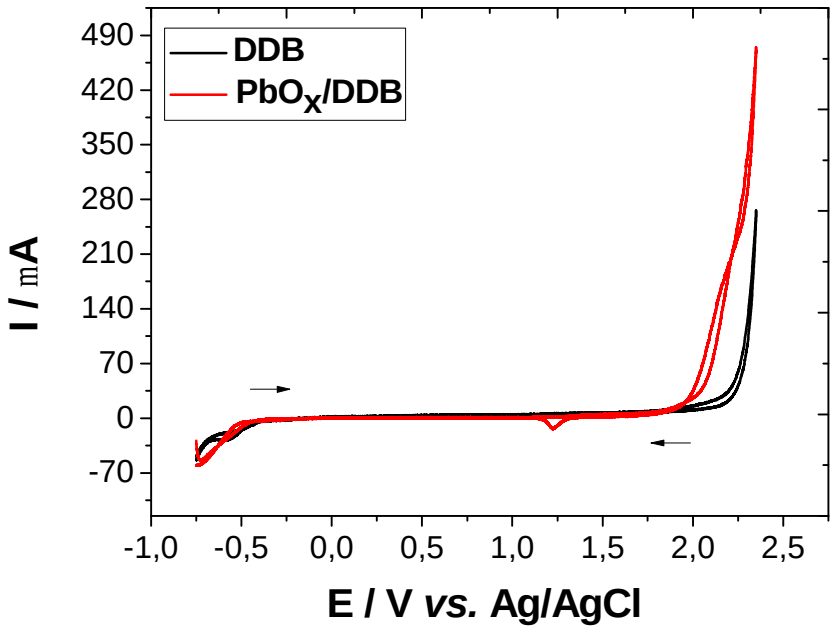
Neste caso, baseado em trabalhos previamente publicados, optou-se pela modificação do DDB com óxidos de chumbo, para a oxidação da molécula orgânica (carbaril).

A modificação superficial direta foi realizada pelo método Sol-Gel, utilizando-se a técnica de pincelamento, conforme descrito na Seção 3.2.2.

Foram realizadas voltametrias cíclicas comparativas entre os eletrodos de DDB e PbO_x/DDB, com o objetivo de efetuar uma caracterização eletroquímica inicial deste novo material.

A Figura 7 mostra que, frente à reação de desprendimento de oxigênio, o eletrodo modificado apresentou uma maior atividade catalítica que o eletrodo de DDB. Assim, pelo fato de apresentar boa condutividade e baixa atividade catalítica para a reação de desprendimento de oxigênio[162,163], os eletrodos de Pb e seus óxidos vêm sendo utilizado em eletroquímica para a oxidação de compostos orgânicos.

Figura 7 - Voltametrias cíclicas para os eletrodos de DDB e PbO_x/DDB. Solução de trabalho: H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. v = 10 mV s^{-1}. Resposta após 5 ciclos.



A diminuição do sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio no eletrodo de PbO_x/DDB em meio ácido, como apresentado na Figura 7, está relacionada com a natureza das espécies envolvidas nas reações 1, 2, 3 [164]:

$$H_2O \rightarrow OH^{\cdot}_{ads} + H^+ + e^- \quad (1)$$

$$OH^{\cdot} \rightarrow O_{ads} + H^+ + e^- \quad (2)$$

$$2\ O_{ads} \rightarrow O_2 \quad (3)$$

que, paralelamente pode ser acompanhado por processos ocorrendo na fase PbO_2:

$$PbO(OH)_2 + H_2O \rightarrow PbO^*(OH)_2\ldots OH^{\cdot} + H^+ + e^- \quad (4)$$

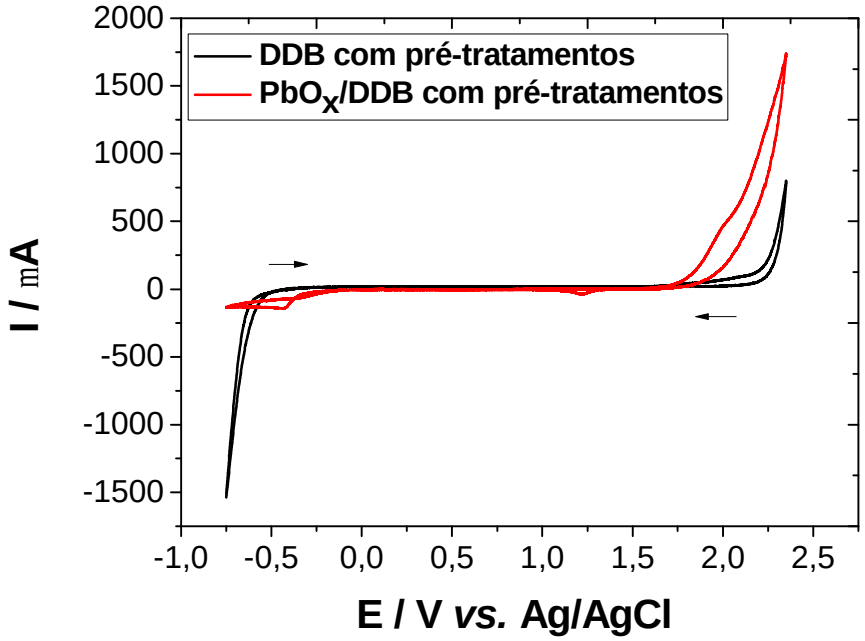
$$PbO(OH)_2\ldots OH^{\cdot} \rightarrow PbO^*(OH)_2 + O_{ads} + H^+ + e^- \quad (5)$$

$$2O_{ads} \rightarrow O_2 \quad (6)$$

Assim, todas as espécies adsorvidas são favorecidas na superfície do PbO_x/DDB, em relação ao DDB, deslocando o potencial da evolução do oxigênio para valores menos positivos.

Conjuntamente, foram realizados os pré-tratamentos catódico e anódico neste novo eletrodo. A Figura 8 apresenta o perfil voltamétrico PbO_x/DDB após os pré-tratamentos, comparado ao DDB também pré-tratado. Nesta figura, notamos a superioridade catalítica que o eletrodo modificado tem em relação ao não modificado.

Figura 8 - Comparação entre os perfis voltamétricos do eletrodo de DDB com o eletrodo de DDB modificado com óxidos de chumbo, após 30 min de pré-tratamentos anódico (3,0 V) e catódico (-3,0 V), em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}, v = 10 mV s^{-1}, com 5 ciclos.



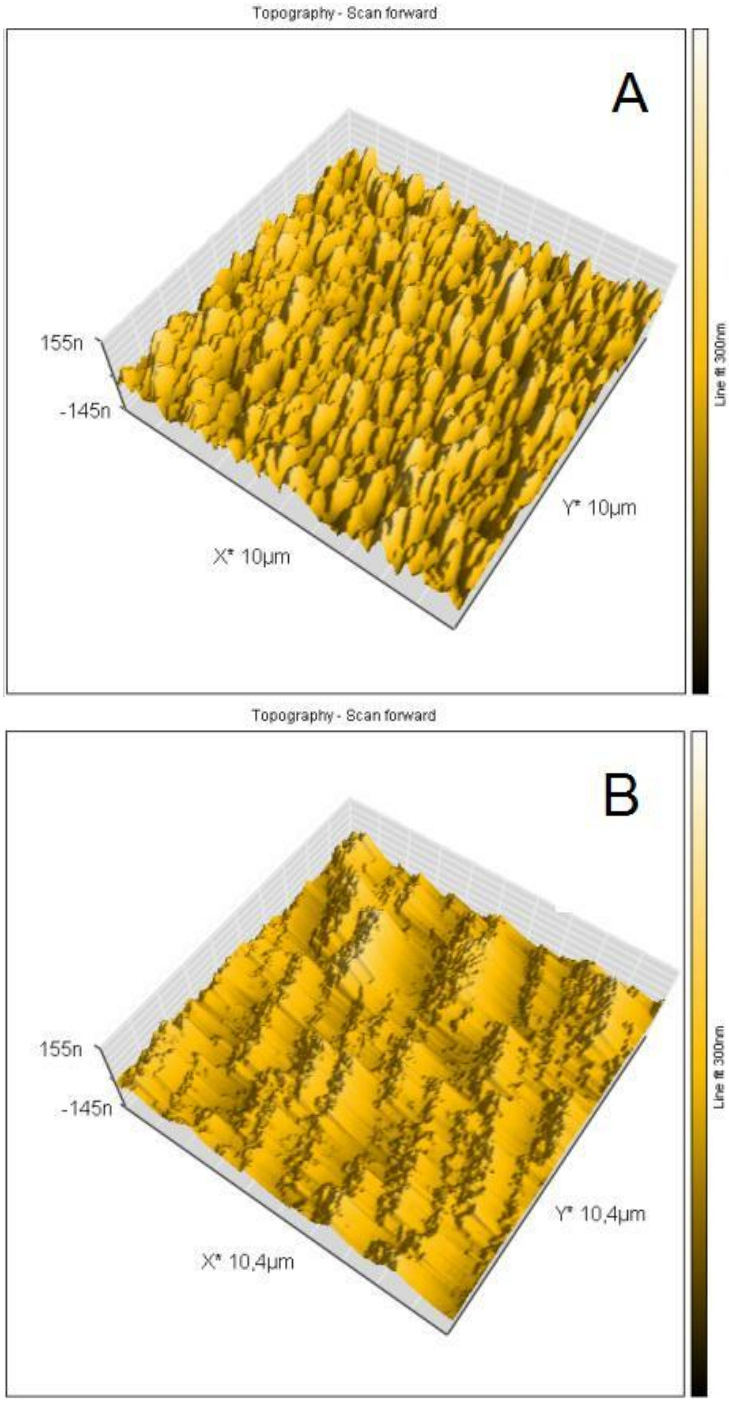
4.3 MEDIDAS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Medidas eletroquímicas sempre são mais precisas que medidas de AFM (do inglês “Atomic Force Microscopy”)[165] para a aferição de rugosidade superficial. A técnica de AFM, embora excelente para a obtenção de informações referentes à topologia superficial, pode apresentar problemas com respeito à aferição deste tipo de propriedade.

Em primeiro lugar, o experimento eletroquímico fornece uma resposta de corrente em função da área detectada pelo potenciostato, ou seja, a resposta de corrente é diretamente proporcional à quantidade de sítios ativos disponíveis para que ocorram os processos eletródicos. Pode ocorrer, então, que medidas realizadas por AFM acusem uma rugosidade maior que a encontrada por experimentos eletroquímicos. Isso não quer dizer, porém, que toda esta área real seja também apta para ser área eletroquímica. Por outro lado, medidas de AFM podem também acusar áreas reais menores que áreas eletroativas aferidas por voltametria cíclica.

No caso específico deste trabalho, a técnica de AFM mostrou alterações topológicas significativas no eletrodo de diamante que sofreu modificação pelo método Sol-Gel, quando comparado ao eletrodo sem essa modificação. A Figura 9 apresenta imagens tridimensionais para as superfícies do DDB e do PbO_x/DDB, mostrando claramente a alteração superficial.

Figura 9 - Imagens obtidas por AFM (10 µm x 10 µm) no modo contato sobre as superfícies dos eletrodos de DDB (A) e PbO_x/DDB (B).



A morfologia do eletrodo de DDB é caracterizada por estruturas piramidais regulares. Estas nanoestruturas podem ser observadas na Figura 9A. Por outro lado, após a modificação com PbO_x, a morfologia é completamente alterada,

apresentando a estrutura em bastões, como mostra a Figura 9B. A variação indica a presença do filme na superfície do eletrodo.

4.4 IMAGENS EM MICROSCOPIA DIGITAL

Com a finalidade de uma maior observação das superfícies dos eletrodos de DDB e de PbO_x/DDB, foram feitas imagens digitais no microscópio HIROX KH-7700 e a lente utilizada foi a OL – 700(II). Para melhor produção das imagens, o aumento foi de 700 vezes para o eletrodo de DDB (Figura 10) e 7000 vezes para o eletrodo modificado com PbO_x (Figura 11).

Figura 10 - Imagem digital do DDB com lente OL – 700(II): aumento de 700 vezes.

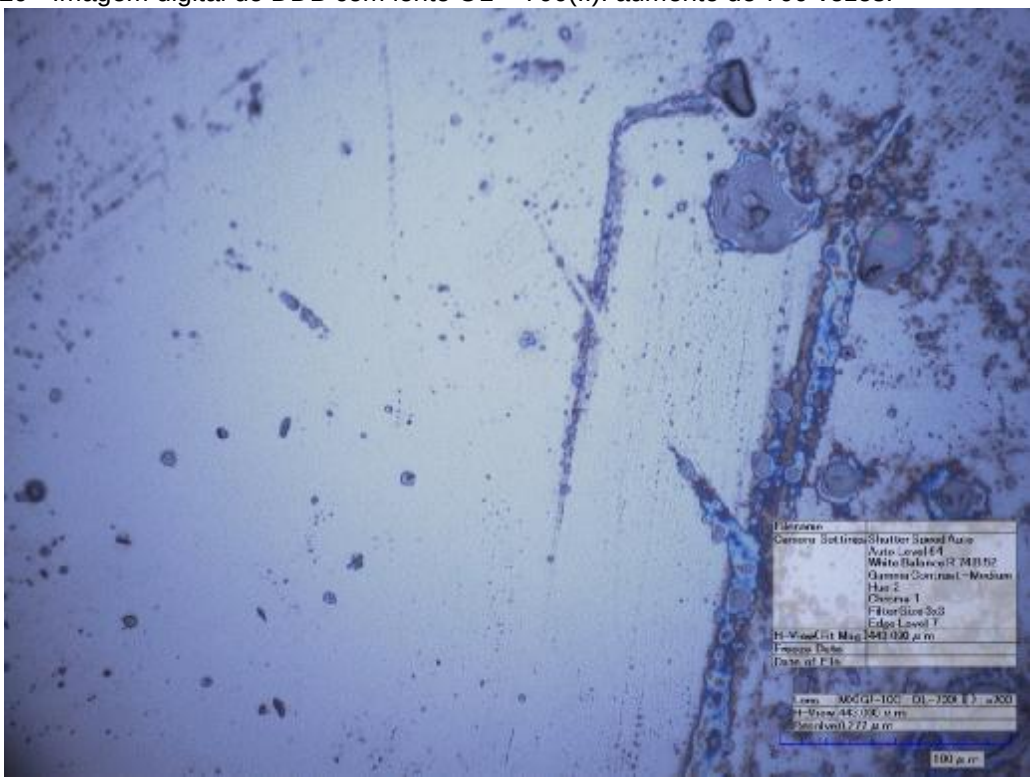
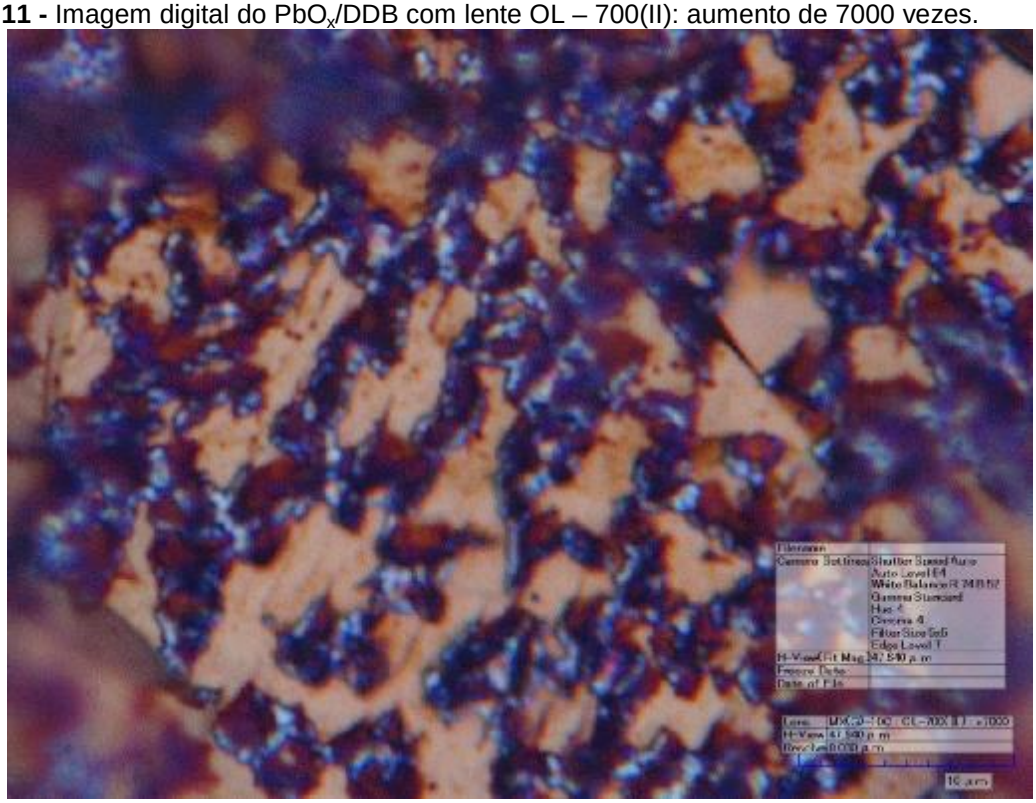


Figura 11 - Imagem digital do PbO_x/DDB com lente OL – 700(II): aumento de 7000 vezes.



É possível observar uma diferença significativa nas imagens digitais dos eletrodos de DDB e de PbO_x/DDB das Figuras 10 e 11, respectivamente. É muito notável a modificação superficial sofrida no eletrodo de PbO_x/DDB, assim como a observação da variedade de cores (principalmente vermelha, amarela e castanho-escura), provenientes do material modificador. Isto se deve, provavelmente, à formação de uma mistura de óxidos de chumbo sobre a superfície do DDB, preparados pela técnica Sol-Gel.

As Figuras 12 e 13 apresentam as mesmas imagens, porém em três dimensões, evidenciando a modificação superficial.

Figura 12 - Imagem digital 3D do DDB com lente OL – 700(II): aumento de 700 vezes.

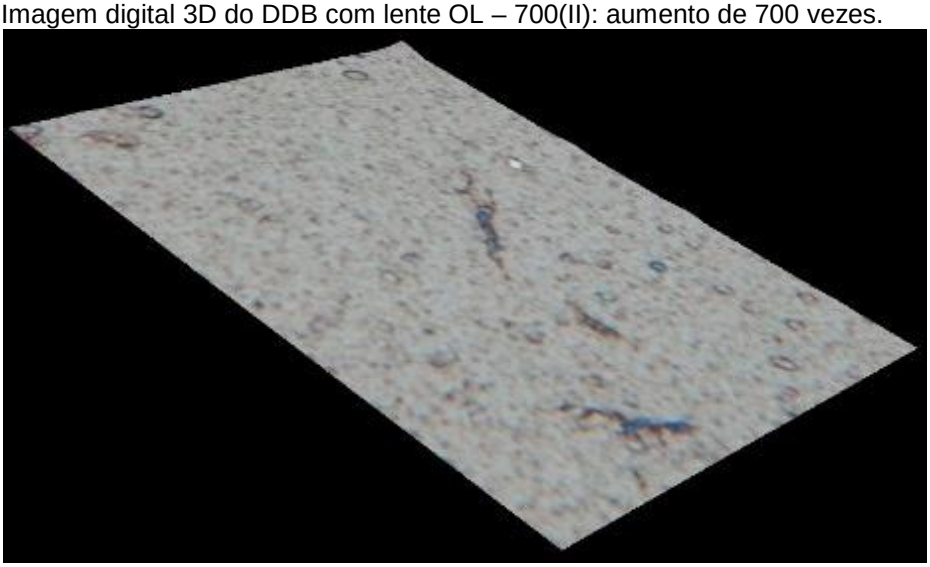
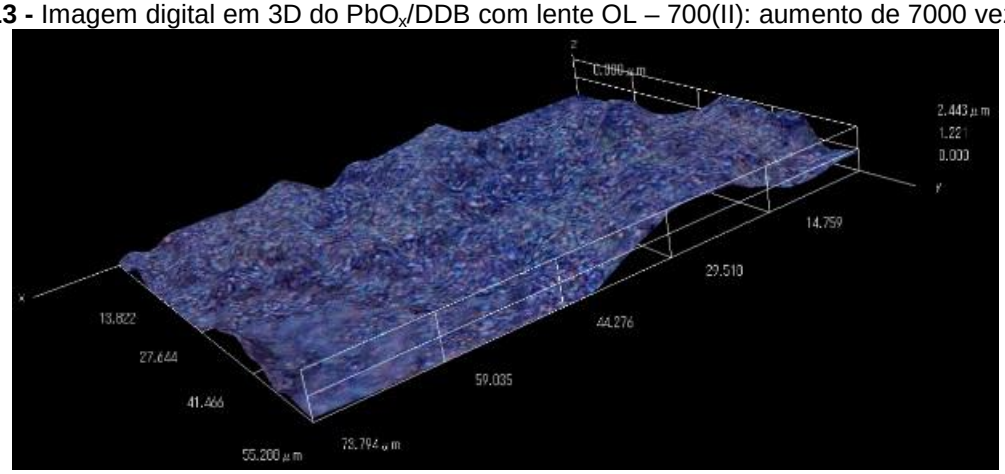


Figura 13 - Imagem digital em 3D do PbO_x/DDB com lente OL – 700(II): aumento de 7000 vezes.



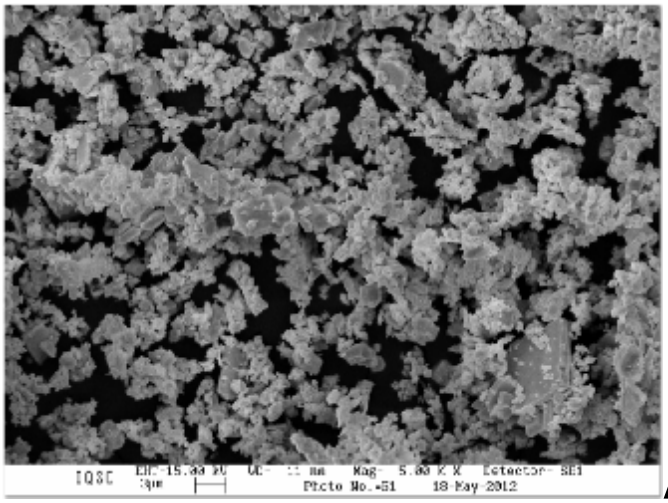
4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DO MODIFICADOR PARA O ELETRODO DE DDB

Uma vez o compósito preparado pela evaporação do solvente da solução precursora de PbO_x e tratado termicamente, este foi caracterizado pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratometria de raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de raios-X (EDS).

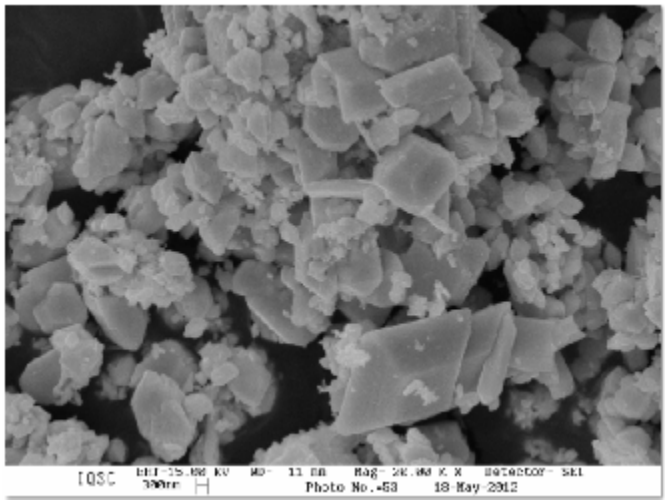
O MEV foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos da amostra, que foi previamente desaglomerada com pistilo e almofariz, e fixada com uma fita

adesiva em um porta-amostra. Posteriormente, foi realizado um recobrimento da amostra com 10 nm de ouro em um metalizador. A Figura 14 mostra imagens de MEV da amostra com uma ampliação de cinco mil vezes (Figura 14A) e de vinte mil vezes (Figura 14B).

Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV com ampliação de cinco mil (A) e vinte mil (B) vezes, registradas sobre compósito de PbO_x preparado pelo método Sol-Gel.



A

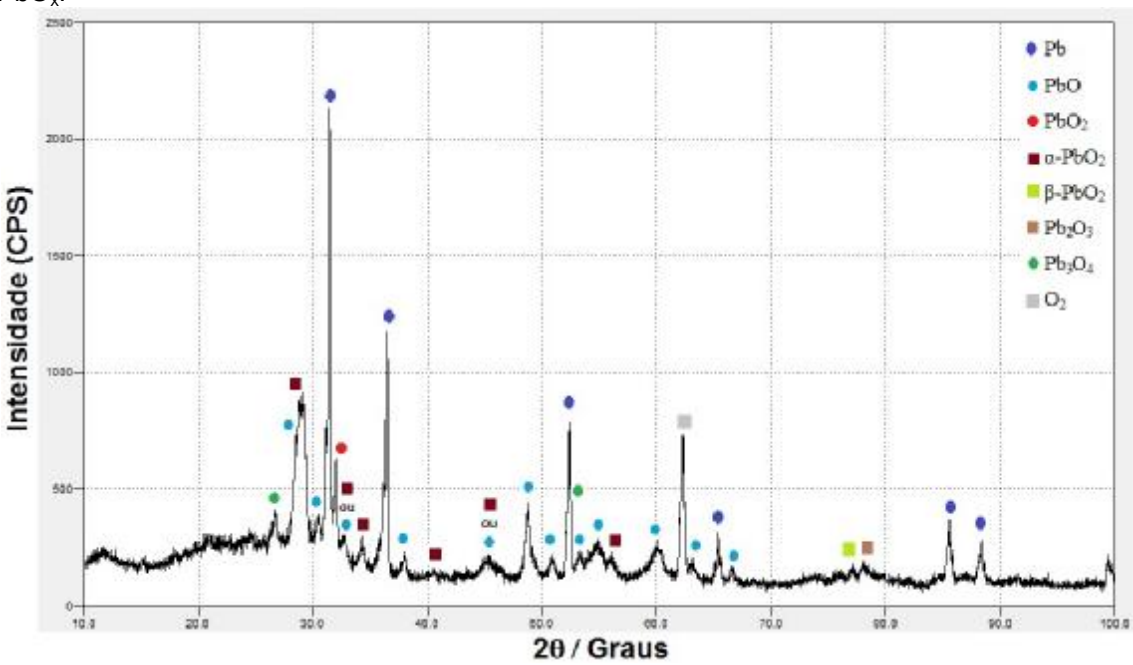


B

As imagens revelam aglomerados de partículas com formatos e tamanhos diferentes. Adicionalmente, na Figura 14B pode se observar que a amostra está como clusters irregularmente distribuídos.

A Figura 15 apresenta o Difratograma de raios-X (radiação CuKα) para a amostra sintetizada de PbO_x. As medidas foram comparadas com as fichas cristalográficas do JCPDS (Joint Committee of Power Diffraction Standards) dos possíveis elementos (Pb e O) designados pelas fichas de números 1-972, 3-1153, 4-686 para Pb e 50-1381 para O_2; assim como os possíveis óxidos formados (PbO, PbO_2, α-PbO_2, β-PbO_2, Pb_2O_3 e Pb_3O_4) com as fichas de números 1-796, 1-579, 10-212, 11-548, 2-539 e 1-654, respectivamente. No gráfico, símbolos foram utilizados com o objetivo de facilitar a identificação dos picos no difratograma.

Figura 15 – Difratograma de raios-X para possíveis elementos e óxidos formados na amostra de PbO_x.



Na Figura 15 pode-se observar que o material preparado constitui-se de uma mistura de chumbo metálico, oxigênio e óxidos de chumbo. Isto explica a imagem digital feita no eletrodo de DDB modificado, com a variedade de cores que aparecem na superfície do DDB, quando visto com aumento de 7000 vezes (Figura 11). Por exemplo, podem-se citar as cores vermelha (típica do Pb_3O_4 e do β-PbO), amarela (α-PbO), castanho-escura (α-PbO_2 e β-PbO_2).

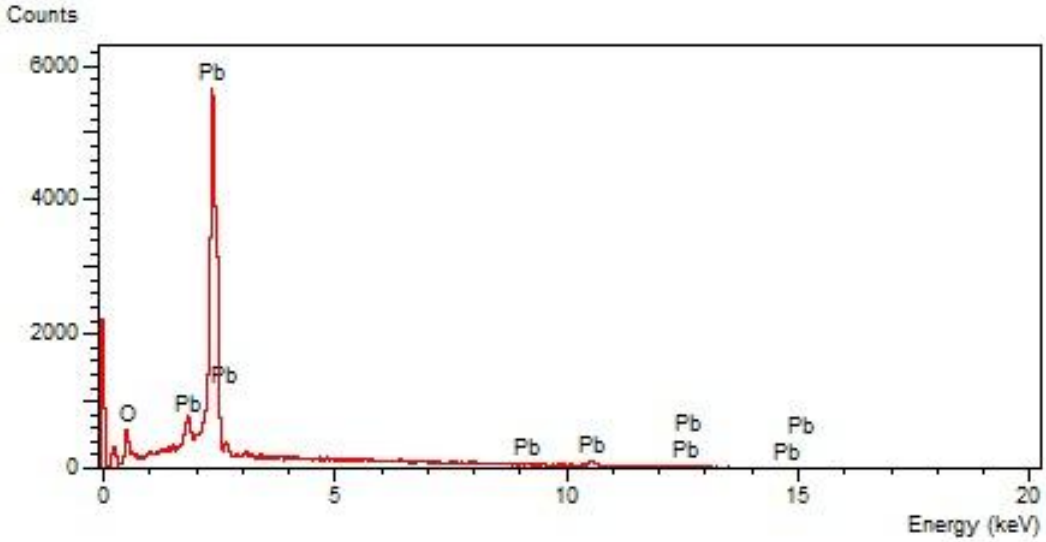
O óxido de chumbo (II) ou PbO é um composto com chumbo em estado de oxidação 2+. Existem duas formas cristalinas deste composto: α (tetragonal) e β

(ortorrômbico). Ambos são semicondutores, com gap de energia de 1,9 e 2,7 eV, respectivamente[166]. A fase α é estável a baixas temperaturas, enquanto a fase β é estável a altas temperaturas ou na presença de traços de impurezas. Tanto o α como o β-PbO ocorrem naturalmente como minerais raros: a forma vermelha (β-PbO) é conhecida como litargírio e a forma amarelada (α-PbO) como massicote.

O óxido de chumbo (IV), dióxido de chumbo ou ainda óxido plúmbico, cuja fórmula química é PbO_2 e estado de oxidação 4+, é um sólido de coloração castanho-escura ou preta. Tem dois polimorfos principais, alfa e beta, que ocorrem naturalmente como minerais raros, scrutinyite e plattnerite, respectivamente. Considerando que a forma beta era conhecida já em 1845[167], α-PbO2 foi sintetizado pela primeira vez em 1941 e identificado como um mineral só em 1988. A forma alfa tem simetria ortorrômbica[168] e a simetria da forma beta, β-PbO2, é tetragonal[169]. O α-PbO_2 tem uma estrutura mais compacta do que a do β-PbO_2. Contudo, resultados de um trabalho de Rüetschi[170] e Feng e Johnson[171] mostraram que α-PbO_2 apresentou uma maior atividade catalítica do que β-PbO_2 em solução diluída de H_2SO_4.

Além das medidas de DRX, foram realizados estudos pela técnica de EDS (Figura 16), com o objetivo de se fazer uma análise semiquantitativa sobre a amostra de PbO_x. O resultado da proporção atômica foi calculado pela média de três pontos medidos na superfície da amostra. A análise por EDS confirma a presença de chumbo e oxigênio e a proporção atômica foi de 43,4:56,6 (Pb:O).

Figura 16 – Estudos de Energia Dispersiva de raios-X para o compósito de PbO_x.

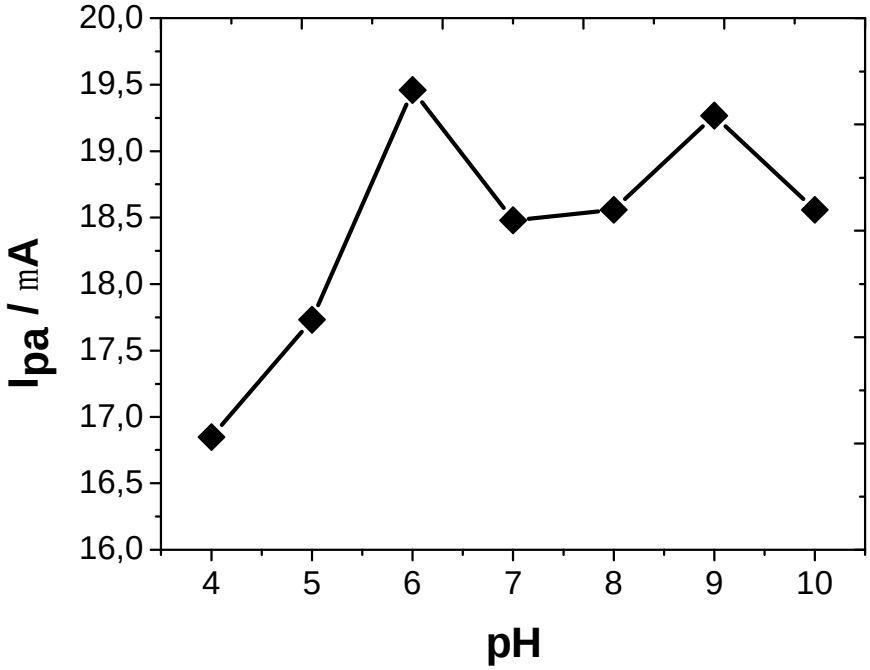


A proporção atômica calculada revela que a quantidade de O é maior que a de Pb, devido à formação dos óxidos. Mas nota-se que a proporção atômica de Pb é 13,2% inferior ao de O, o que indica que, além dos óxidos formados, também há presença de chumbo metálico na amostra.

4.6 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA NA SOLUÇÃO TAMPÃO

Para os estudos de detecção eletroquímica do pesticida carbaril, utilizou-se a técnica de SWV em solução tampão Britton-Robinson com concentração de $4,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}. Para isso, anteriormente foram realizadas voltametrias cíclicas com tampão BR $4,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e solução de carbaril $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, em diferentes valores de pH, para o eletrodo DDB modificado. A Figura 17 apresenta o comportamento voltamétrico em $4,0 \leq pH \leq 10,0$ do PbO_x/DDB em solução tampão BR e solução de carbaril, com resposta após 2 ciclos sob velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1}.

Figura 17 - Respostas das correntes de pico anódico em função do pH, com solução tampão Britton-Robinson $4,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} e solução de carbaril $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, para o eletrodo PbO_x/DDB.



A Figura 17 mostra as correntes de pico anódico em função da faixa de pH escolhida. Mesmo apresentando uma pequena diferença nos valores dessas correntes, o pH 6,0 apresentou a maior corrente de pico anódico. Este valor de pH também está muito próximo dos valores de pH das águas analisadas dos dois córregos. Sendo assim, o pH 6,0 foi escolhido para a solução tampão BR nos experimentos relacionados com a detecção de carbaril.

4.7 COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO CARBARIL SOBRE O PbO_x/DDB

A Figura 18 mostra a resposta voltamétrica do PbO_x/DDB em meio do tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} contendo 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} de carbaril, a 50 mV s^{-1}. Conforme pode se observar nesta figura, a varredura positiva de potenciais promove o aparecimento de um pico anódico em, aproximadamente, 1,4 V. Este pico é associado à eletro-oxidação de carbaril, como:

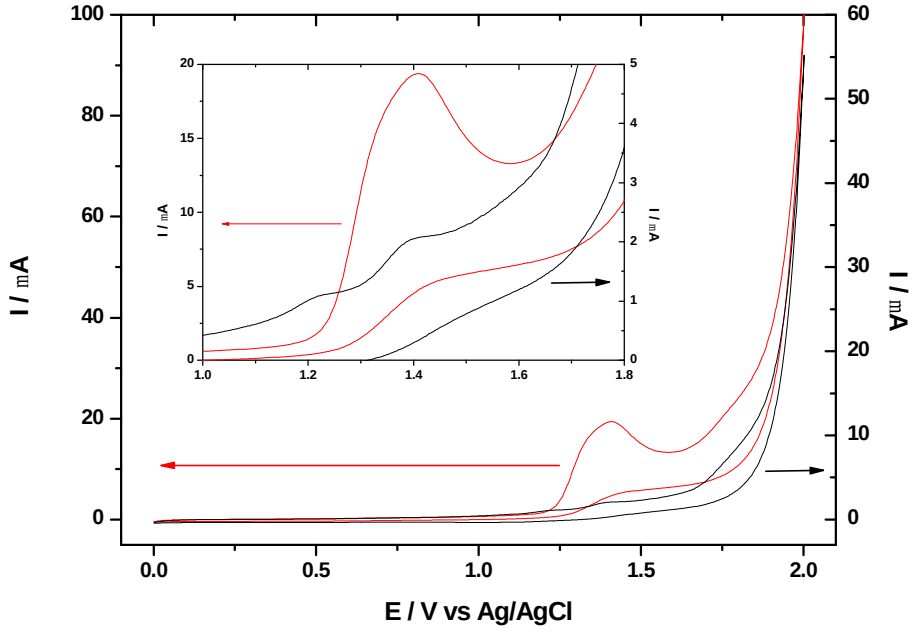
$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x[OH^{\cdot}] + H^+ + e^- \quad (7)$$

$$MO_x[OH^{\cdot}] + R \rightarrow O_x + mCO_2 + nH_2O + H^+ + e^- \quad (8)$$

onde a oxidação completa do pesticida a CO_2 ocorre (reação 8) devido ao fato do óxido de chumbo ser um “eletrodo não ativo”, ou seja, onde os óxidos da superfície não mudam de valência e, assim,não servem como intermediários para a oxidação parcial da molécula orgânica.

A curva em preto na Figura 18 representa a voltametria cíclica do eletrodo de PbO_x/DDB no eletrólito suporte na ausência de carbaril.

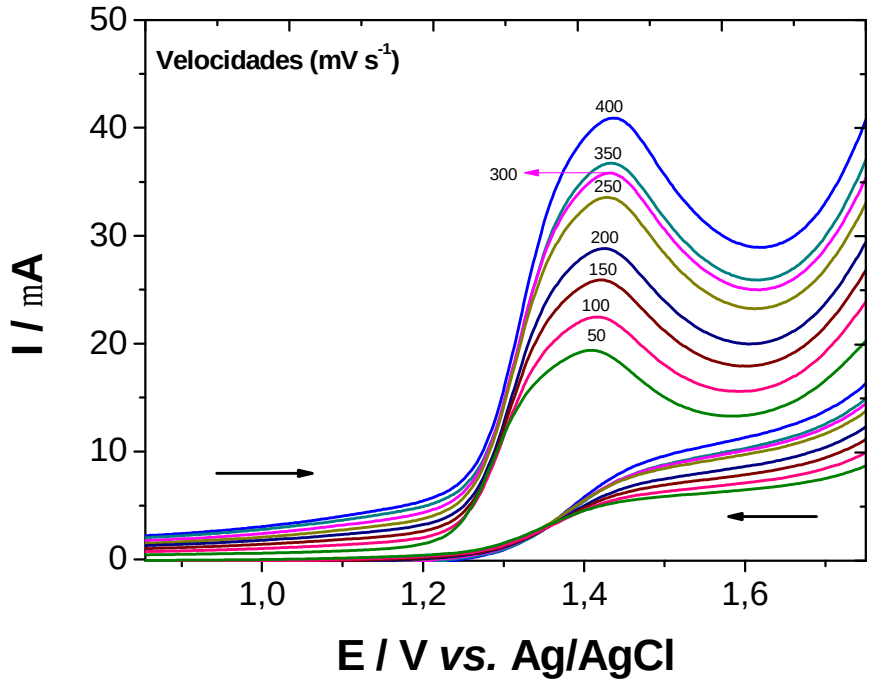
Figura 18 - Perfis voltamétricos do eletrodo de PbO_x/DDB obtidos a 50 mV s^{-1} em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), na ausência (curva preta) e na presença (curva vermelha) de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}.



4.8 ESTUDO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

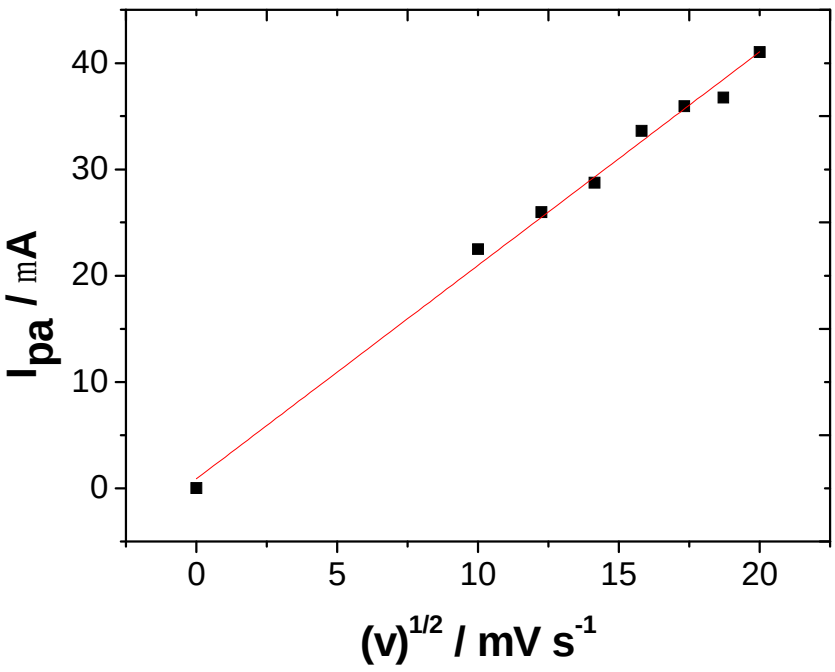
Realizou-se experimentos de voltametria cíclica para o eletrodo PbO_x/DDB em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) com solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}, com a finalidade de verificar a variação da corrente de pico anódica em função da velocidade de varredura e a natureza do processo de oxidação do carbaril no eletrodo modificado pelo método Sol-Gel. Os valores das velocidades de varredura variaram de 400 a 50 mV s^{-1}. Estes experimentos estão ilustrados na Figura 19.

Figura 19 - Perfis voltamétricos do eletrodo PbO_x/DDB em solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} e solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), para diferentes velocidades de varredura.

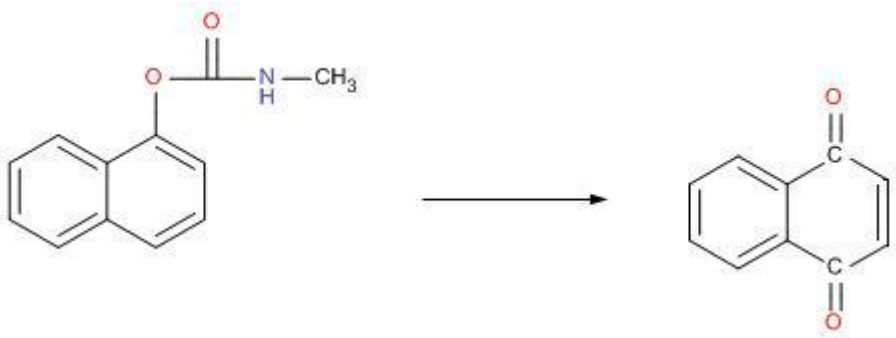


A Figura 20 exibe a relação existente entre os valores de corrente de pico anódicas, I_{pa}, e a velocidade de varredura, v. Observa-se que existe uma relação linear entre I_{pa} e $v^{1/2}$, com uma reta passando pela origem, o que indica que o processo de oxidação do carbaril na superfície do eletrodo de PbO_x/DDB é controlado por difusão.

Figura 20 - Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura para a oxidação de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em um eletrodo de PbO_x/DDB em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).



Em condições experimentais similares às utilizadas neste trabalho, Hernández *et al.*[172] demonstraram que a oxidação do carbaril sobre platina ocorre de maneira irreversível com conversão do carbamato a quinona, como ilustrado abaixo de maneira simplificada pelo mecanismo de reação:



(9)

4.9 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DO CARBARIL

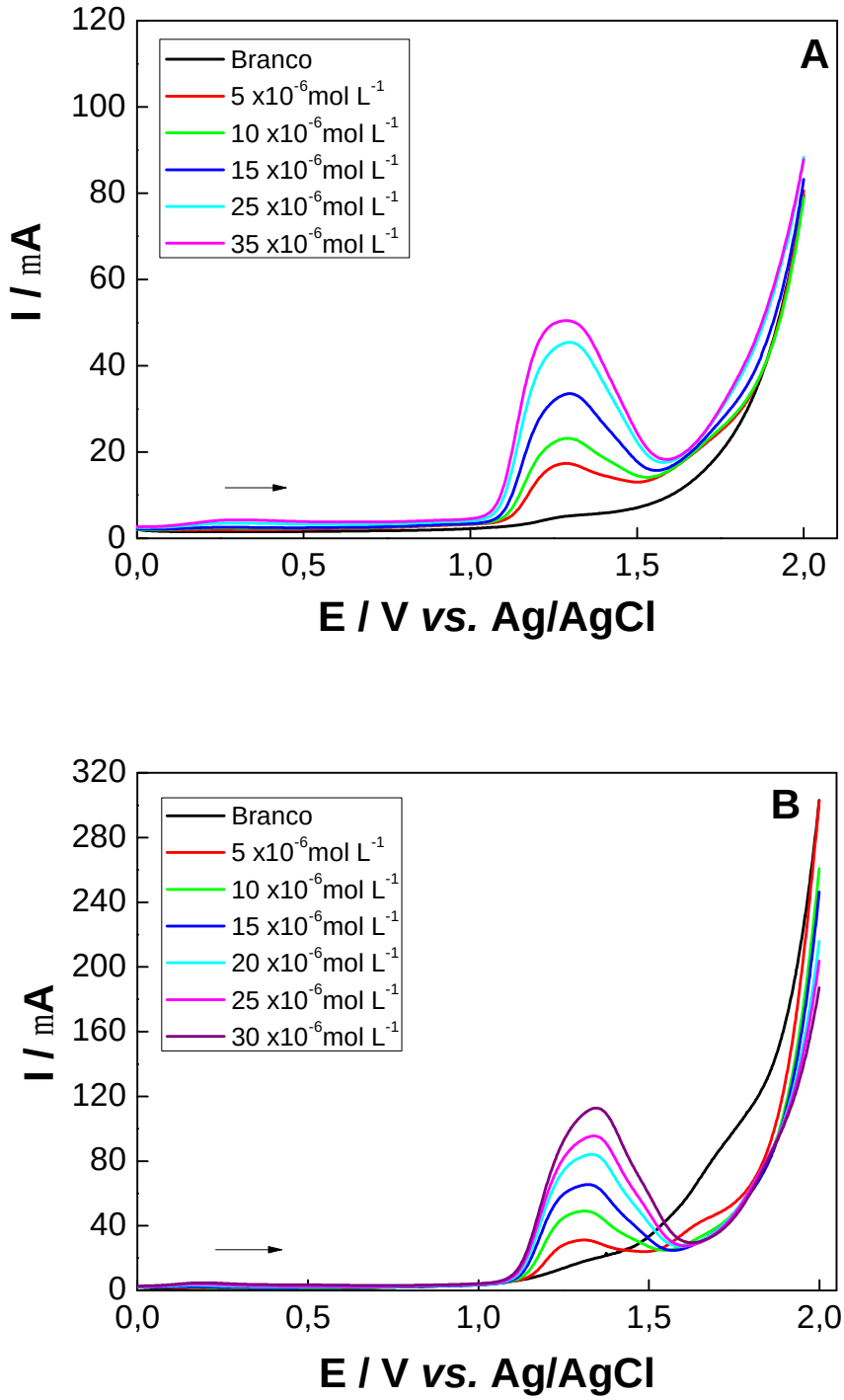
4.9.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES NAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

Em estudo anterior, Codognoto *et al.*[157] reportaram a aplicação da SWV na determinação do carbaril via oxidação do nitrogênio amida da molécula do composto[173,174]. Esse processo se mostrou irreversível (ausência de corrente reversa) e ocorreu em um potencial de 1,45V *vs.* Ag/AgCl sobre o eletrodo de DDB. A determinação voltamétrica foi prejudicada pela forte adsorção de produtos da oxidação do carbaril contribuindo para a inativação da superfície do eletrodo.

Devido a esse fator, para as medidas de SWV, também foi realizado um pré-tratamento catódico para reativar a superfície dos eletrodos de DDB e PbO_x/DDB, com a finalidade de se obter uma boa reprodutibilidade das respostas analíticas na determinação do carbaril.

Do mesmo modo, parâmetros que afetam a corrente de pico voltamétrica foram otimizados em solução tampão Britton-Robinson 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) utilizando a técnica de SWV. Os melhores resultados foram obtidos com os seguintes parâmetros: frequência de 10 s^{-1}, amplitude de pulso de 100 mV, incremento de potencial de 2 mV, potencial de pré-tratamento catódico de -1,1 V no tempo de 10 s. Na Figura 21, estão apresentados os voltamogramas para a oxidação do carbaril nos dois eletrodos com variação da concentração de carbaril.

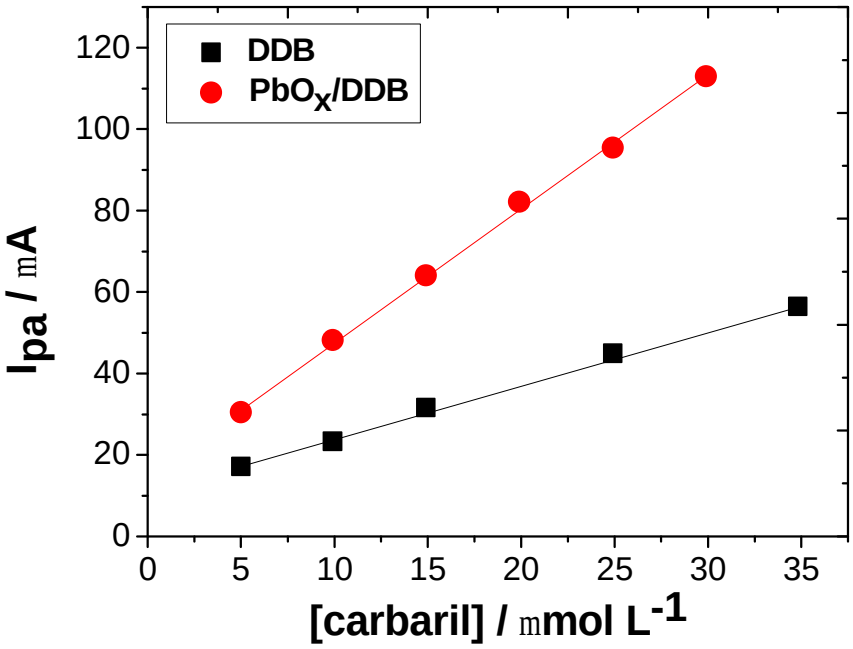
Figura 21 - Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0), f = 10 s^{-1}, a = 100 mV, ΔE_s = 2 mV, pré-tratamento catódico (-1,1V, 10 s), v = 50 mV s^{-1} para (A) eletrodo de DDB e (B) eletrodo de PbO_x/DDB.



Com os resultados de corrente de pico em função da concentração de carbaril, curvas analíticas foram realizadas para ambos os eletrodos e são

apresentadas na Figura 22, onde cada ponto experimental é uma média de cinco determinações independentes (n = 5).

Figura 22 - Curvas analíticas para solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) obtidas por SWV para o eletrodo DDB e para o eletrodo PbO_x/DDB.



O eletrodo DDB não modificado apresentou uma região linear no intervalo de 5,0 - 34,9 µmol L^{-1} de acordo com a equação: I_{pa} (µA) = 10,9 (µA) + 1,3 (µA/µmol L^{-1}) [carbaril], com r = 0,996 e limite de detecção de 2,0 µmol L^{-1}. Já para o eletrodo PbO_x/DDB, a corrente de pico anódico foi linearmente proporcional à concentração de carbaril na região de 5,0-29,9 µmol L^{-1}, com limite de detecção de 0,9 µmol L^{-1}. A equação de regressão linear é: I_{pa} (µA) = 15,1 (µA) + 3,3 (µA/µmol L^{-1}) [carbaril], r = 0,998. O limite de detecção para o eletrodo PbO_x/DDB foi mais de duas vezes menor que o encontrado para o eletrodo DDB sem modificação, demonstrando que a presença de PbO_x na superfície do eletrodo DDB apresentou vantagens no sinal analítico do carbaril. Esta vantagem está demonstrada na sensibilidade do método voltamétrico (tangente da curva analítica) onde, para o DDB puro observou-se um valor de 1,3 A mol^{-1}, enquanto que para o PbO_x/DDB este valor foi de 3,3 A mol^{-1}.

A repetibilidade das medidas com o eletrodo modificado foi determinada para cinco experimentos consecutivos em uma solução de tampão BR (pH 6,0) com 20 µmol L^{-1} de carbaril. O desvio padrão relativo destas medidas foi de 4,6%, atestando à boa repetibilidade da técnica.

Já a reprodutibilidade foi avaliada nas mesmas condições anteriores, porém com soluções preparadas independentemente, em dias diferentes. Para estes experimentos, as correntes de pico de oxidação obtidas resultaram num desvio padrão relativo de 5,2%.

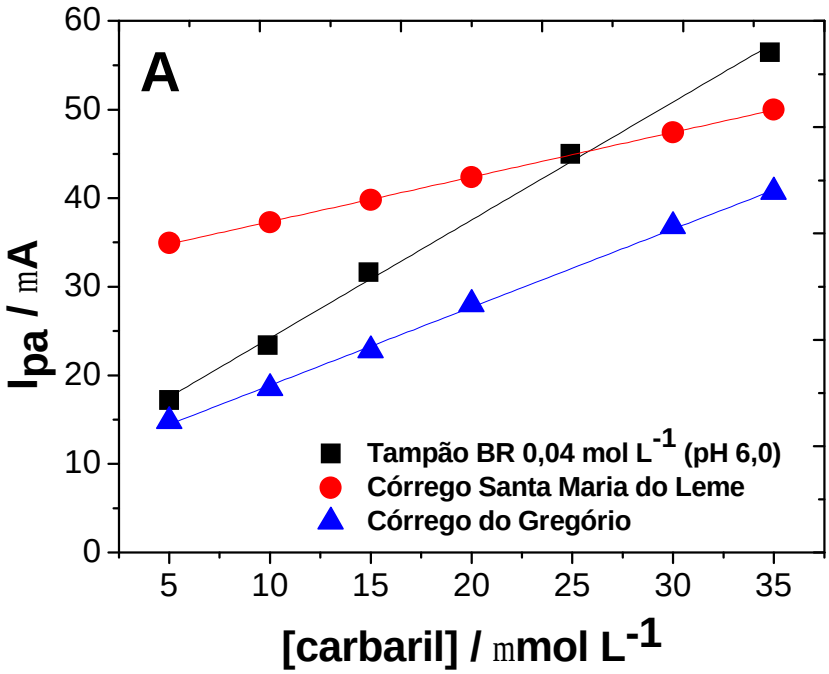
Estes resultados indicam que o eletrodo modificado é adequado para a determinação do carbaril. Além disso, o limite de detecção é baixo o suficiente em relação ao limite máximo de resíduo permitido pela ANVISA para determinar carbaril em culturas como abacaxi, banana, feijão, maçã e repolho.

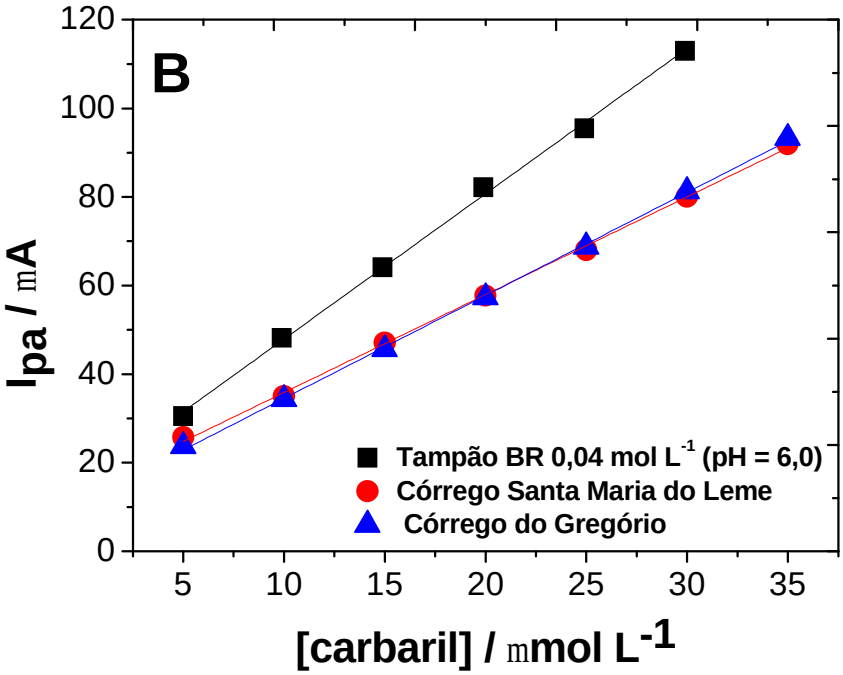
4.9.2 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS DE DOIS CÓRREGOS

Foram realizados experimentos idênticos aos descritos anteriormente (Seção 4.9.1) em amostras de dois córregos da cidade de São Carlos, estado de São Paulo: o Córrego Santa Maria do Leme e o Córrego do Gregório. Essas amostras coletadas foram tamponadas com solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0) e, posteriormente, contaminadas com solução de carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}.

As curvas analíticas das correntes de pico anódico em função da concentração de carbaril estão apresentadas na Figura 23, tanto para o eletrodo de DDB como para o eletrodo de PbO_x/DDB.

Figura 23 - Curvas analíticas para carbaril 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} obtidas por SWV para (A) eletrodo DDB e (B) PbO_x/DDB, em tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1}, para amostras de dois córregos da cidade de São Carlos – SP.





Observou-se que, quando o eletrodo PbO_x/DDB é utilizado, as curvas analíticas para a oxidação do carbaril nas amostras dos dois córregos, praticamente

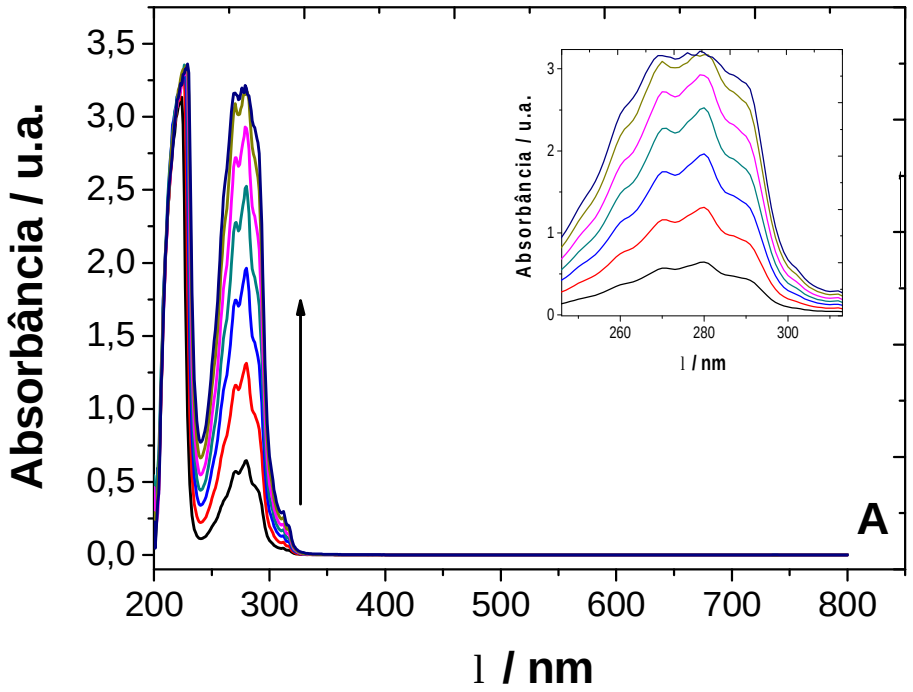
se sobrepõem, mas com valores de correntes de pico anódico inferiores quando comparadas à resposta do carbaril somente em tampão BR. Isso pode ser devido aos interferentes que estão presentes nas águas dos córregos, como por exemplo, substâncias húmicas. Já no caso do eletrodo DDB, a curva analítica na amostra do Córrego Santa Maria do Leme apresenta uma inclinação bem diferenciada em relação às outras, mostrando que este tipo de material é menos satisfatório para o estudo de detecção de carbaril em amostras de águas residuais.

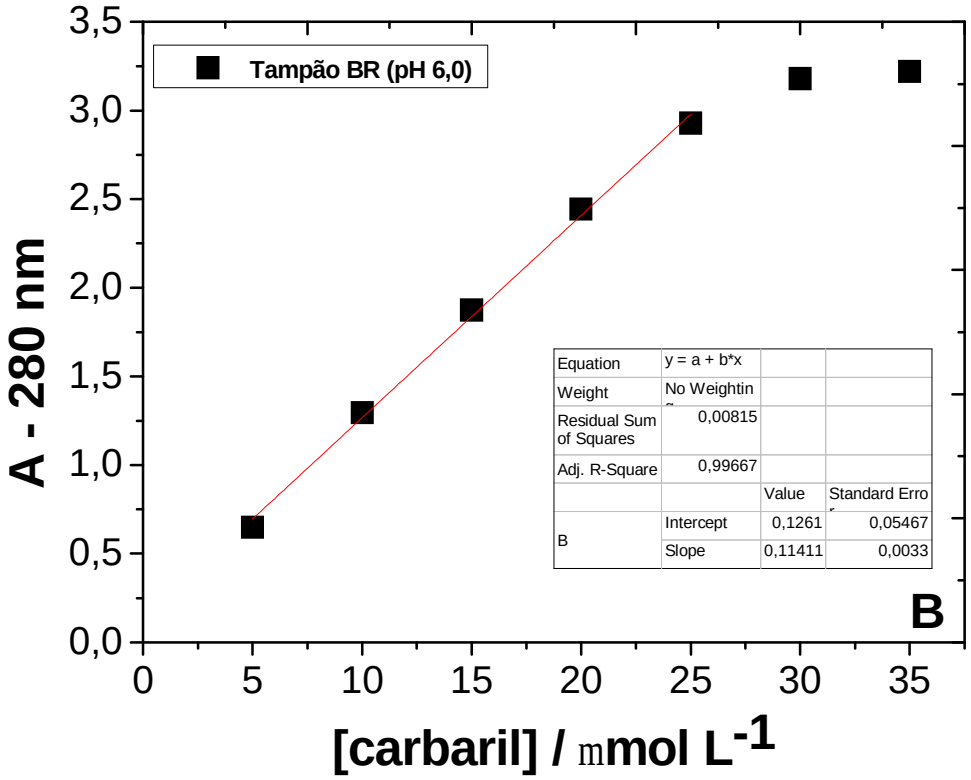
De toda forma, o eletrodo PbO_x/DDB apresentou melhor resposta analítica e maior sensibilidade na análise de carbaril, quando comparado ao eletrodo DDB sem modificação.

4.10 CURVAS ANALÍTICAS DO CARBARIL POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

Com o objetivo de se comparar a precisão e a sensibilidade do método voltamétrico com uma técnica independente da superfície do eletrodo, foram obtidos espectros de UV e as correspondentes curvas analíticas para o carbaril em tampão BR (pH 6,0), num intervalo de concentrações de $5,0 \times 10^{-6}$ a $3,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, como mostra a Figura 24. O espectro para o pesticida mostrou duas bandas, sendo uma mais intensa em 220 nm e outra mais alargada em 280 nm[175]. Observou-se que a banda de 220 nm apresentou variações não significativas de intensidade na faixa de concentrações e que a banda em 280 nm mostrou boa linearidade (r = 0,99667).

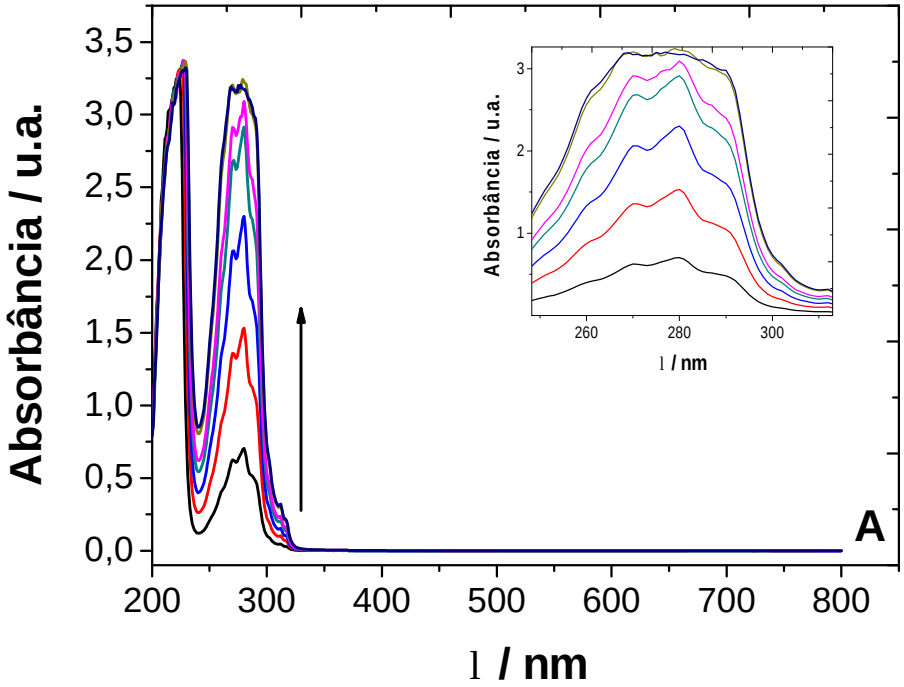
Figura 24 - (A) Espectros de UV para o carbaril em intervalos de concentração de 5,0 x 10^{-6} a 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} em tampão BR (pH 6,0). (B) Curva analítica para o máximo da banda em 280 nm.





Repetiu-se o método com amostras de água dos dois córregos (Córrego Santa Maria do Leme e Córrego do Gregório), ambas tamponadas com tampão BR (pH 6,0), no mesmo intervalo de concentrações. Os resultados são apresentados nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 - (A) Espectros de UV para o carbaril em intervalos de concentração de 5,0 x 10^{-6} a 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} em amostra de água do Córrego Santa Maria do Leme e tampão BR (pH 6,0). (B) Curva analítica para o máximo da banda em 280 nm.



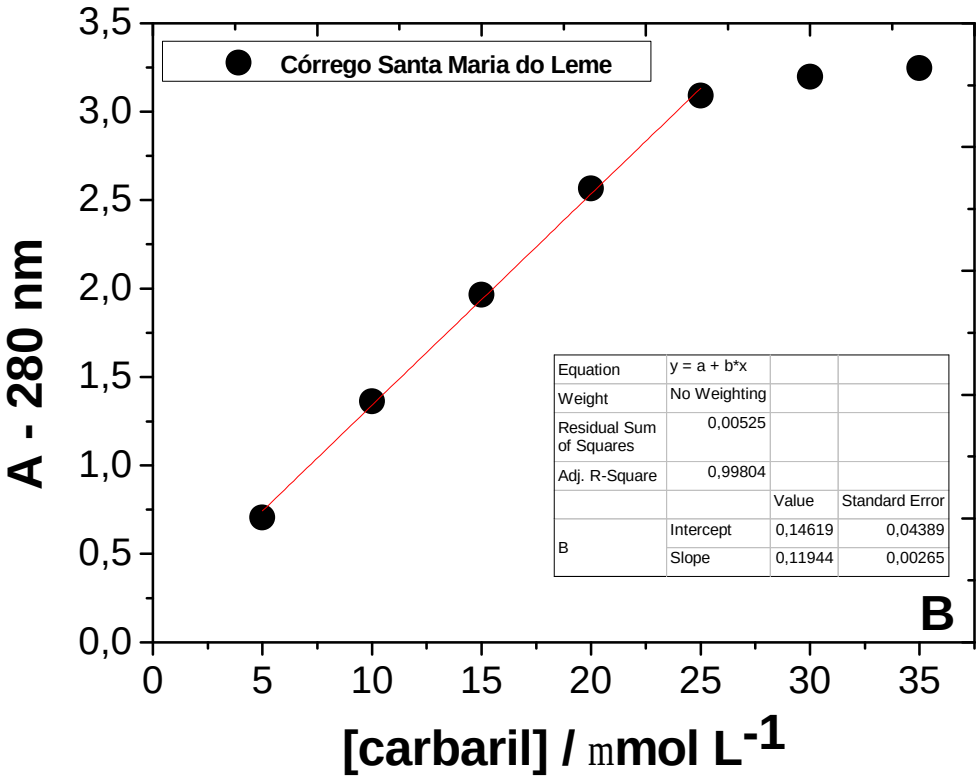
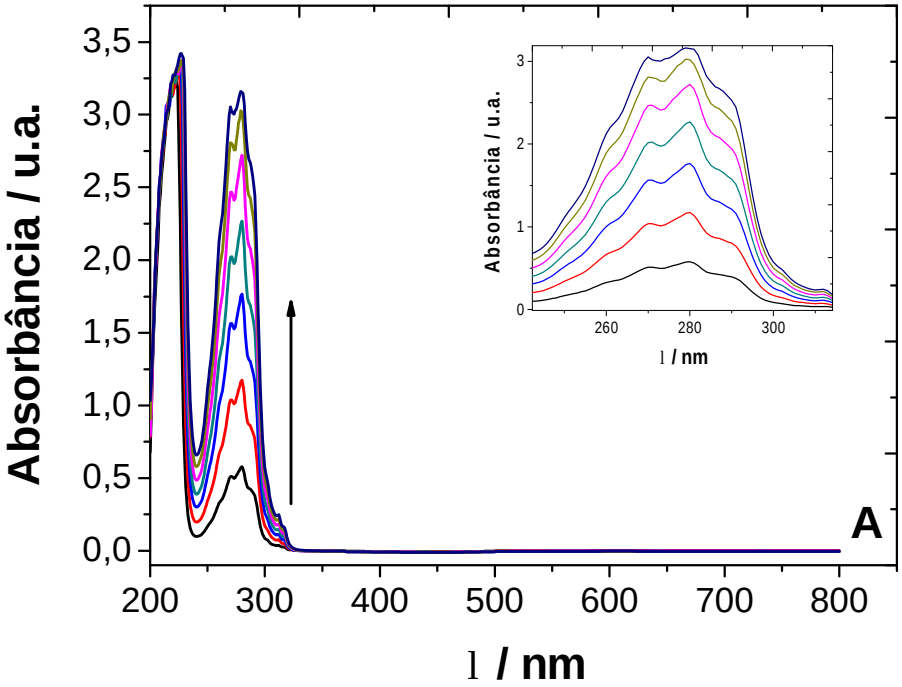
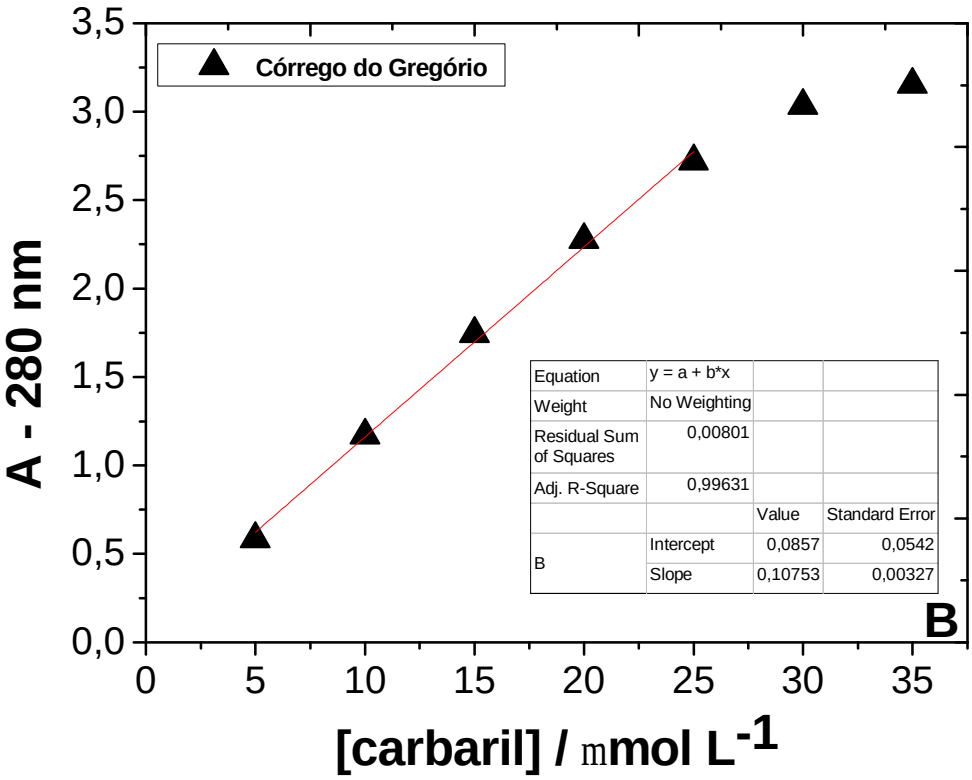


Figura 26 - (A) Espectros de UV para o carbaril em intervalos de concentração de 5,0 x 10^{-6} a 3,5 x 10^{-5} mol L^{-1} em amostra de água do Córrego do Gregório e tampão BR (pH 6,0). (B) Curva analítica para o máximo da banda em 280 nm.





Tanto na Figura 25 quanto na Figura 26, observou-se que a banda em 280 nm mostrou boa linearidade com r = 0,99804 e 0,99631, respectivamente. Nota-se também que nas três curvas analíticas, a banda em 280 nm não obedece a Lei de Lambert-Beer em todo o intervalo de concentração.

Para a determinação do LD e LQ[158], utilizou-se o desvio-padrão da média aritmética de dez voltamogramas dos brancos, obtido das correntes medidas (S_B) no mesmo potencial do pico voltamétrico do carbaril e as equações 4 e 5, onde b corresponde ao coeficiente angular das curvas analíticas.

$$LD = 3\ S_B / b \quad (4)$$

$$LQ = 10\ S_B / b \quad (5)$$

Para efeito de comparação, a Tabela 7 apresenta os resultados de LD e LQ para as metodologias de SWV e de UV-Vis.

Tabela 7 - Valores de LD e LQ nas medidas experimentais com SWV (utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB) e com UV-Vis, frente à oxidação de carbaril

Método		***LD / mol L^{-1}***	***LQ / mol L^{-1}***
SWV	tampão BR (pH 6,0)	0,9 x 10^{-6}	7,44 x 10^{-6}
	C. Santa Maria do Leme	1,34 x 10^{-6}	4,48 x 10^{-6}
	C. do Gregório	1,28 x 10^{-6}	4,26 x 10^{-6}
UV-Vis	tampão BR (pH 6,0)	2,6 x 10^{-5}	8,68 x 10^{-5}
	C. Santa Maria do Leme	2,49 x 10^{-5}	8,29 x 10^{-5}
	C. do Gregório	2,76 x 10^{-5}	9,21 x 10^{-5}

A metodologia de SWV para o carbaril em tampão BR e nas amostras dos dois córregos apresentou maior sensibilidade e menores limites de detecção e de quantificação em relação às medidas em UV-Vis, mostrando que este método eletroanalítico é capaz de apresentar bons resultados para a análise da oxidação de carbaril.

4.11 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARBARIL

O decaimento da concentração do carbaril foi avaliado pela obtenção de espectros UV, para a solução contendo o analito submetido à degradação. As eletrólises potenciostáticas, a 3,0 V, foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato acoplado a um detector espectrofotométrico. Simultaneamente, a cada trinta minutos de eletrólise, um espectro de UV era formado. As medidas foram feitas sem ativações das superfícies dos eletrodos de trabalho.

As Figuras 27 e 28 mostram os espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a aplicação da eletrólise com tempo de vinte e uma horas, para os eletrodos de DDB e PbO_x/DDB, respectivamente.

Figura 27 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).

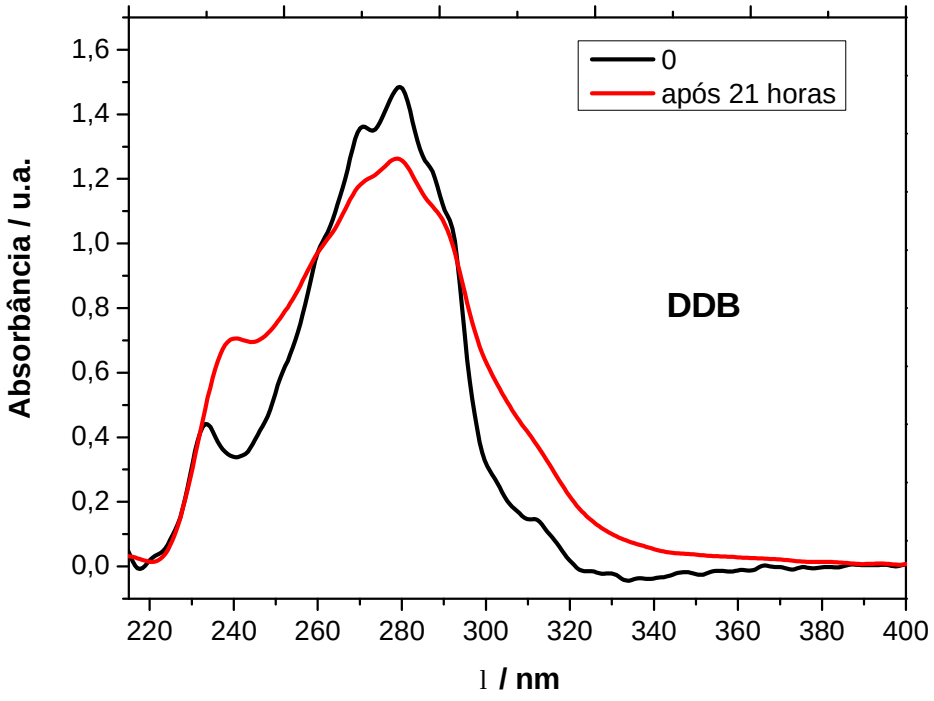
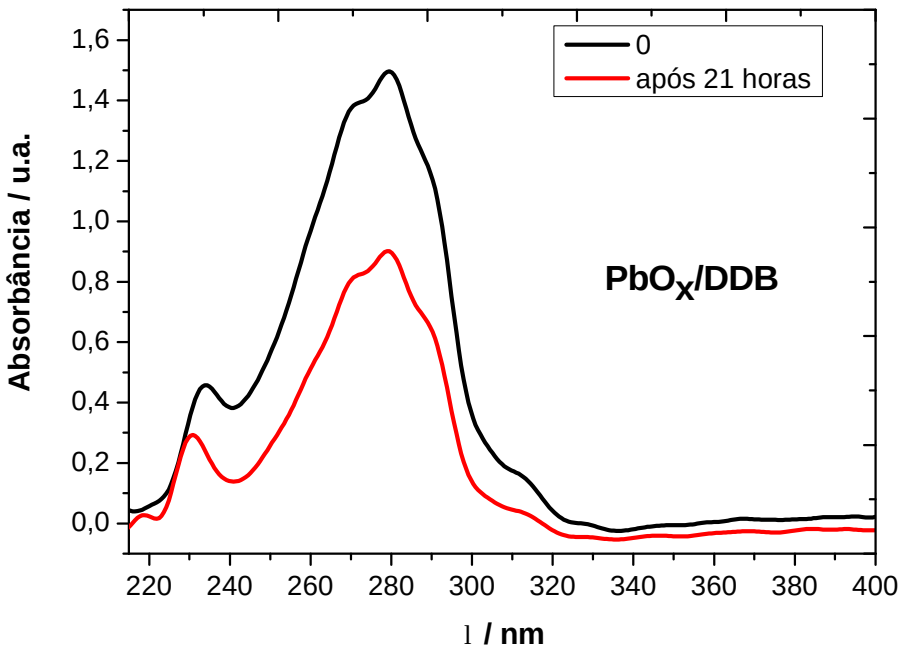


Figura 28 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).



Os resultados das Figuras 27 e 28 mostraram que a banda em 220 nm apresentou mudanças de intensidade. No caso da Figura 27, essa banda teve um aumento, já na Figura 28, a mesma banda teve uma diminuição. Essas discrepâncias podem ser devido ao processo de oxidação do carbaril, que forma 1-naftol ou 1-naftol convertido no seu cloroformiato, assim como outros produtos: fosgênio, isocianato de metila e cloreto de carbâmico. Os produtos da oxidação do carbaril não foram estudados no presente trabalho, fazendo parte de estudos futuros.

Contudo, para analisar as eficiências dos eletrodos de trabalho, calculou-se a porcentagem de degradação do pesticida utilizando os sinais de intensidade da banda de 280 nm. Para o eletrodo de DDB (Figura 27), observou-se um decaimento da intensidade em 14,9% e para o eletrodo de PbO_x/DDB (Figura 28), em 39,3%. Portanto, o eletrodo de PbO_x/DDB degradou mais de duas vezes o valor que o eletrodo não modificado, mostrando assim sua superioridade catalítica.

Repetiu-se essa metodologia com as amostras dos dois córregos, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB (Figuras 29 e 30).

Figura 29 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em amostra da água do Córrego Santa Maria do Leme, tamponada com solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).

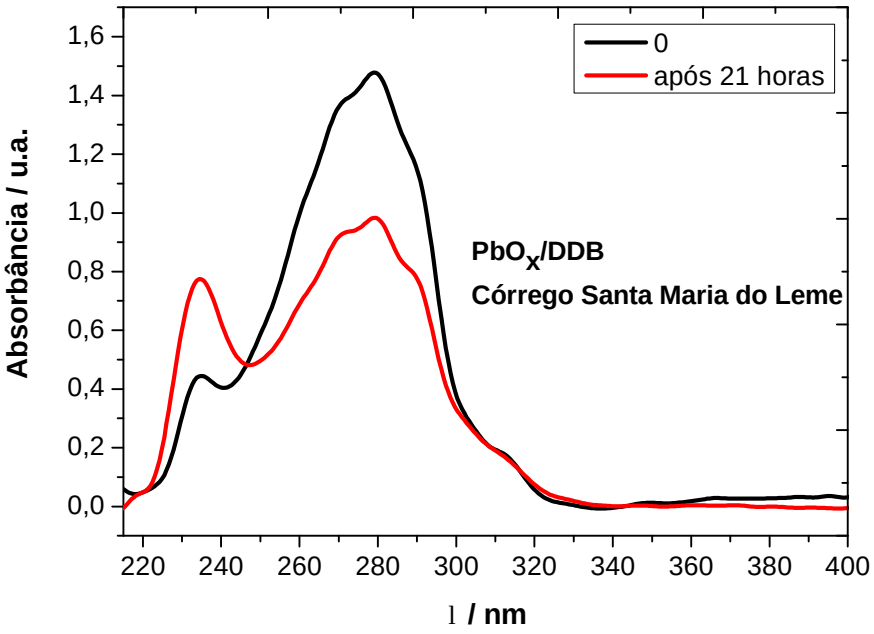
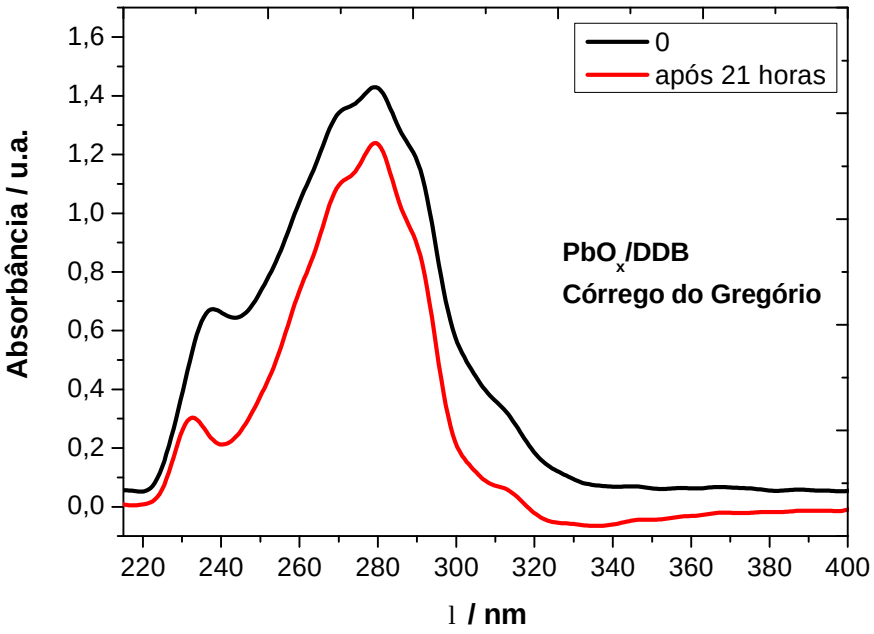


Figura 30 – Espectros de UV obtidos para o carbaril padrão e após a eletrólise a 3,0 V, utilizando o eletrodo de PbO_x/DDB. Condições: $[Carbaril]_0$ = 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} em amostra da água do Córrego do Gregório, tamponada com solução tampão BR 4,0 x 10^{-2} mol L^{-1} (pH 6,0).



Calculando as porcentagens para o máximo da banda de 280 nm, obtêm-se 32,2% de degradação de carbaril na amostra do Córrego Santa Maria do Leme, próximo ao valor calculado na eletrólise em tampão com o mesmo eletrodo, e 13,7% na amostra do Córrego do Gregório. A diminuição nos valores de porcentagem das eletrólises realizadas nos córregos em relação aos no tampão BR, deve-se aos interferentes existentes nas amostras reais, sendo que o Córrego Gregório por ser poluído, apresenta o menor valor.

5 CONCLUSÕES

Os estudos das propriedades eletroquímicas do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), utilizando experimentos de voltametria cíclica, permitiu concluir que os pré-tratamentos anódico e catódico apresentam uma grande melhora na resposta eletroquímica, com uma superfície aparentemente mais condutora, se comparado às respostas observadas usando o DDB sem esses pré-tratamentos. A melhora na resposta eletroquímica é devida a mudanças superficiais, provavelmente, com a oxidação das moléculas adsorvidas na superfície (anódico) e com a formação de terminações superficiais de hidrogênio (catódico).

É possível realizar depósito de óxidos de chumbo pelo método Sol-Gel diretamente sobre a superfície do DDB e esta modificação se reflete em alterações expressivas, produzindo um recobrimento catalítico estável, para diferentes reações eletródicas, tais como a oxidação de pesticidas. Sendo assim, o método Sol-Gel mostrou-se bastante eficiente para produzir depósito de catalisador na superfície do DDB.

As medidas de AFM permitiram avaliar as alterações na topologia superficial do diamante em função da modificação realizada, mostrando que o depósito era constituído por estruturas em forma de bastões, indicando a formação do filme na superfície do eletrodo. Conjuntamente, as imagens digitais produzidas também confirmam a modificação e presumem que a superfície do DDB foi recoberta com uma mistura de óxidos de Pb.

Na caracterização física do modificador PbO_x, a técnica de MEV mostrou que o material preparado era constituído por aglomerações de partículas com tamanhos e formas desiguais. A Difratometria de raios-X (DRX) mostrou que o mesmo é composto por chumbo metálico e seus óxidos, tais como PbO, PbO_2, α-PbO_2, β-PbO_2, Pb_2O_3 e Pb_3O_4. A análise semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios-X (EDS) confirmou a presença de chumbo e oxigênio e, pela proporção atômica, constatou-se que, além da presença de óxidos de chumbo, também havia chumbo metálico no material.

Diante dos resultados apresentados, observou-se que a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), para determinação do pesticida carbaril, em solução tampão BR e nas amostras de águas dos córregos, utilizando o eletrodo modificado com PbO_x, mostrou-se bastante eficiente, com LD e LQ menores em relação aos obtidos com a técnica de espectroscopia de UV-Vis. Assim como, o

eletrodo de PbO_x/DDB obteve melhores resultados na detecção e maior nível de degradação de carbaril.

Com isso, o método eletroanalítico utilizado neste trabalho surge como uma alternativa viável para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de águas naturais e o eletrodo de PbO_x/DDB apresentou um melhor desempenho catalítico e uma maior sensibilidade na análise de carbaril, quando comparado ao eletrodo de DDB sem modificação.

De modo geral, as metodologias e estudos propostos para este projeto de doutorado foram completados e os resultados obtidos foram satisfatórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CURIOSIDADES. **O Diamante**. Disponível em: <http://www.chabad.org.br/biblioteca/artigos/diamante/home.html>. Acesso em: 28 jan. 2012.

2. ALMEIDA, J. T. 7º Distrito do Departamento Nacional de Produção Mineral. **Diamante**. Salvador, 2007. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=2075>. Acesso em: 28 jan. 2012.

3. WIKIA. **Diamante**. Disponível em: <http://pt.runescape.wikia.com/wiki/Diamante>. Acesso em: 10 fev. 2012.

4. BRASIL ESCOLA. **Duro como Diamante**. Disponível em: <http://www.brasilescola.com/quimica/duro-como-diamante.htm>. Acesso em 23 fev. 2012.

5. ANDAMIOS. **Usos de los diamantes industriales**. Disponível em: <http://infoandamios.com/usos-de-los-diamantes-industriales/>. Acesso em 12 fev. 2012.

6. BURTON, C. V. Artificial Diamonds. **Nature**, v. 72, p. 397, 1905.

7. BUNDY, F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. **Journal of Chemical Physics**, v. 38, p. 631-&, 1963.

8. MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gás. **Journal of Material Science**, v. 17, p. 3106-3112, 1982.

9. KAMO, M.; SATO, Y.; MATSUMOTO, S.; SETAKA, N. Diamond synthesis from gas-phase in microwave plasma. **Journal of Crystal Growth**, v. 62, p. 642-644, 1983.

10. ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films. **Diamond e Related Materials**, v. 5, p. 1288-1292, 1996.

11. VARNIN, V.P. Thermodynamic and Kinetic Factors in Diamond Crystallization Under Metastable Conditions. **Carbon**. v.28, p. 795, 1990.

12. SLACK, G.A.; BARTRAM, S.F. Thermal-Expansion of Some Diamond-Like Crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 46, p. 89-98, 1975.

13. FISHER, V.; GANDINI, D.; LAUFER, S.; BLANK, E.; COMNINELLIS, C. Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 521-524, 1988.

14. ANGUS, J. C.; SPEAR, K. E.; DISMUKES, J. P. **Synthetic diamond:** emerging CVD science and technology. New York: John Wiley & Sons, 1994, cap.2.

15. CELII, F. G.; BUTLER, J. E. Spatially resolved atomic hydrogen concentrations and molecular hydrogen temperature profiles in the chemical-vapor deposition of diamond. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 42, p. 643, 1991.

16. RAMESHAM, R.; ROSE, M.F. Electrochemical characterization of doped and undoped CVD diamond deposited by microwave plasma. **Diamond and Related Materials***,* v. 6, p. 17-27, 1997.

17. DECLEMENTS, R.; SWAIN, G.M. The Formation and Electrochemical Activity of Microporous Diamond Thin Film Electrodes in Concentrated KOH. **Journal Electrochemical Society***,* v. 144, p. 857-867, 1997.

18. RAMESHAM, R.; ROSE, M.F. Cyclic voltammetric, a.c. and d.c. polarization behavior of boron-doped CVD diamond. **Thin Solid Films***,* v. 300, p. 144-153, 1997.

19. DAVIDSON, J.L.; SPEAR, K.E.; DISMUSKES, J.P. **Diamond Electrical Properties and Electronic Device Behavior in Synthetic Diamond:** Emerging CVD Science and Technology. New York: John Wiley & Sons, 1994, p. 355

20. TSAI, W.; DELFINO, M.; CHING, L.Y.; REYNOLDS, G.; HODUL, D.; COOPER, C.B. Boron Doping of Diamond Via Solid State Diffusion. **New Diamond Science and Technology**. MRS Int. Conf. Proc., p. 937, 1991.

21. FONTAINE, F.; DENEUVILLE, A.; GHEERAERT, E.; GONON, P.; ABELLO, L.; LUCAZEAU, G. Reality of doping by boron implantation of CVD polycrystalline diamond from a comparison of Raman and electrical measurements**. Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 623-627, 1994.

22. GHEERAERT, E.; FONTAINE, F.; DENEUVILLE, A.; KHONG, Y.L.; COLLINS, A.T. Characterization of defects in boron implanted chemically vapour deposited diamond films by electron paramagnetic resonance and cathodoluminescence. **Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 737-740, 1994.

23. SPICKA, H.; GRIESSER, M.; HUTTER, H.; GRASSERBAUER, M.; BOHR, S.; HAUBNER, R.; LUX, B. Investigations of the incorporation of B, P and N into CVD-diamond films by secondary ion mass spectrometry. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 383-387, 1996.

24. FREITAS JR., J.A.; DOVERSPIKE, K.; KEIN, P.B.; KONG, Y.L.; COLLINS, A.T. Luminescence studies of nitrogen and boron-doped diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 3, p. 821-824, 1994.

25. SWAIN, G.M. The Susceptibility to Surface Corrosion in Acidic Fluoride Media: A Comparison of Diamond, HOPG, and Glassy Carbon Electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 141, n. 12, p. 3382-3393, 1996.

26. VINOKUR, N.; MILLER, B.; AVYIGAL Y.; KALISH, R. Electrochemical Behavior of Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 143, n. 10, p. 238-240, 1996.

27. DECLEMENTS, R.; HIRSCHE, B.L.; GRANGER, M.C.; XU, J.; SWAIN, G.M. Freestanding Diamond Thin Films Grown on Glassy Carbon Substrates. **Journal Electrochemical Society**, v. 143, n. 7, p. 150-153, 1996.

28. MARTIN, H.B.; ARGOITIA, A.; LANDAU, U.; ANDERSON, A.B.; ANGUS, J.C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal Electrochemical Society**, v. 143, n. 6, p. 133-135, 1996.

29. SILVA, L.L.G; CORAT, E.J.; BARROS, R.C.M; TRAVA-AIROLD, V.J.; LEITE, N.F; IHA, K. Crescimento de Diamante Dopado com Boro para Eletrodos de uso em Eletroquímica. **Materials Research**, v. 2, p. 99-103, 1999.

30. BACHMANN, P. K.; HAGEMANN, H.-J.; LADE, H.; LEERS, D.; PICHT, F.; WIECHERT, D. U.; WILSON, H. Diamond chemical vapor deposition: gas compositions and film properties. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 339, p. 267-277, 1994.

31. FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; LEITE, N. F.; DEL BOSCO, E. Evidence of enhanced atomic hydrogen production with halogens in diamond MWPACVD. **Diamond and Related Materials**, v. 7, p. 81-87, 1998.

32. MENDES DE BARROS, R. C.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; FERREIRA, N. G.; LEMOS, V.; LEITE, N. F.; IHA, K. Determination os gás phase reactive species by mass spectrometry in chlorine assisted Hot-Filament Chemical Vapor Depositation of Diamond. **Brazilian Journal Physics**, v. 27/A, n. 4, p. 142-145, 1997.

33. CORAT, E. J.; MENDES DE BARROS, R. C.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; FERREIRA, N. G.; LEITE, N. F.; IHA, K. The activation energy for diamond growth from CCl_4/H_2 mixtures in a hot-filament reactor. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 1172-1181, 1997.

34. MENDES DE BARROS, R. C.; CORAT, E. J.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; FERREIRA, N. G.; LEITE, N. F.; IHA, K. Mass spectrometry and diamond growth from CCl_4/H_2 gas mixtures. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 490-493, 1997.

35. ZHOU, D.; GRUEN, D. M.; QIN, L. C.; MCCAULEY, T. C.; KRAUSS, A. R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH_4/H_2 microwave plasmas. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 1981-1989, 1998.

36. CRUIKSHANK ,W. **Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts** (NICHOLSONS, J. W.), v. 4, p. 254, 1801; Annalen der Physik (GILBERTS, L. W.), v. 7, p. 88, 1801.

37. BUCHNER , A.; SCHRAG , J. L. **Lehrbuch der Analytischen Chemie und Stochiometrie**. Germany: Nürnberg, 1856, p. 203-205.

38. SMITH , O. F. **Electro-analysis**. Philadelphia: Blakiston, 4ª ed., 1907, p. 19.

39. SZABADVÁRY , F. **History of Analytical Chemistry**. New York: Pergamon Press, 1966, p. 311-313.

40. KOLTHOFF , I. M.; LAITINEN, H. A. The voltammetric determination of oxygen. **Science**, v. 92, p. 152, 1940.

41. LAITINEN , H. A.; KOLTHOFF, I. M. Voltammetric Determinations and Amperometric Titrations with a Rotating Microelectrode of Platinum Wire. **Journal of Physical Chemistry**, v. 45, p. 1079-1093, 1941.

42. RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 322-327, 1948.

43. ŠEVČÍK, A. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 13, p. 349, 1948.

44. GERISCHER, H. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 202, p. 302, 1953.

45. PLESKOV ,Y. V. Electrochemistry of Diamond: A Review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, p. 1275-1291, 2002.

46. PLESKOV, Y. V. Synthetic diamond, a new electrode material for electroanalysis. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 55, p. 1045-1050, 2000.

47. GANDINI, D.; MICHAUD, P.; DUO, I.; MACHÉ, E.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical Behavior of Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 9, p. 303-316, 1999.

48. RAO, T. N.; LOO, B. H.; SARADA, B. V.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. Electrochemical Detection of Carbamate Pesticides at Conductive Diamond Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 1578-1583, 2002.

49. TERASHIMA, C.; RAO, T. N.; SARADA, B. V.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Direct Electrochemical Oxidation of Disulfides at Anodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 1564-1572, 2003.

50. RAO, T. N.; IVANDINI, T. A.; TERASHIMA, C.; B. SARADA, V.; FUJISHIMA, A. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 13, p. 79, 2003.

51. CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 1670-1675, 2002.

52. CODOGNOTO, L.; ZUIN, V. G., DE SOUZA, D.; YARIWAKE, J. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical and chromatographic determination of pentachlorophenol and related molecules in a contaminated soil: a real case example. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 177-184, 2004.

53. IWAKI, M.; SATO, S.; TAKAHASHI, K.; SAKAIRI, H. Electrical Condutivity of Nitrogen and Argon Implanted Diamond. **Nuclear Instruments & Methods**, v. 209, p. 1129-1133, 1983.

54. TEROMETSKAYA, I.G.; VARNIN, V.P.; FEDOSEEV, D.V. Selective Deposition of Various Forms of Carbon From a Gaseous Medium. **Bulletin Academy of Sciences USSR – Division of Chemical Sciences**, v. 33, p. 1724-1732, 1984.

55. SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 16-21, 2004.

56. McCREERY, R.L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646-2687, 2008.

57. PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 2, p. 191-199, 2005.

58. COMPTON, R.G.; FOORD, J.S.; MARKEN, F. Electroanalysis at diamond-like and doped-diamond electrodes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 17, p. 1349-1363, 2003.

59. COMPTON, R.G.; MARKEN, F.; GOETING, C.H.; MCKEOWN, R.A.J.; FOORD, J.S.; SCARSBROOK, G.; SUSSMANN, R.S.; WHITEHEAD, A.J. Sonoelectrochemical production of hydrogen peroxide at polished boron-doped diamond electrodes. **Chemical Communications**, v. 18, p. 1961-1962, 1998.

60. FRYDA, M.; DIETZ, A.; MATHÉE, T.; SCÄEFER, L.; KLAGES, C. Diamond Films for the Chemical Industry. **Nachrrichten Chemie Technic Laboratory**, v. 45, p. 379-383, 1997.

61. SWAIN, G.M. The Use of CVD Diamond Thin-Films in Electrochemical Systems. **Advanced Materials**, v. 6, p. 388-392, 1994.

62. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.A.; RODRIGO, M.A.; COMNINELLIES, C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003.

63. BAREK, J.; FISHER, J.; NAVRATIL, T.; PECKOVA, K.; YOSYPCHUK, B.; ZIMA, J. Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. **Electroanalysis**, v. 19, n. 19-20, p. 2003-2014, 2007.

64. KRAFT, A. Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material. **International Journal of Electrochemical of Science**, v. 2, n. 5, p. 355-385, 2007.

65. QUIROZ ALFARO, M.A.; FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; VONG, Y.M. Boron-doped diamond electrode for the wastewater treatment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 227-236, 2006.

66. SUFFREDINI, H.B.; PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. Enhanced electrochemical responde of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pré-treatment. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 4021-4026, 2004.

67. SALAZAR-BANDA, G.R.; ANDRADE, L.S.; NASCENTE, P.A.P.; PIZANI, P.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pré-treatments. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4612-4619, 2006.

68. TSUBOTA, T.; TANII, S.; IDA, S.; NAGATA, M.; MATSUMOTO, Y. Chemical modification of diamond surface with $CH_3(CH_2)(n)COOH$ using benzoyl peroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 1474-1480, 2003.

69. KRUUSMA, J.; BANKS, C.E.; COMPTON, R.G. Mercury-free sono-electroanalytical detection of lead in human blood by use of bismuth-film-modified boron-doped diamond electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379, p. 700-706, 2004.

70. FOORD, J.S.; GOETING, C.H. Electrochemically controlled modification of CVD diamond surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 1054-1058, 2004.

71. AWADA, M.; STROJEK, J.W.; SWAIN, G.M. Electrodeposition of metal adlayers on boron-doped diamond thin-film electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 3, p. L42-L45, 1995.

72. GAO, J.-S.; ARUNAGIRI, T.; CHEN, J.-J.;GOODWILL, P.; CHYAN, O. Preparation and characterization of metal nanoparticles on a diamond surface. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 3495-3500, 2000.

73. De BATTISTI, A.; FERRO, S. Electrocatalysis at conductive diamond modified by noble-metal oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1679-1682, 2001.

74. FERRO, S.; De BATTISTI, A. Electrocatalysis and chlorine evolution reaction at ruthenium dioxide deposited on conductive diamond. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2249-2254, 2002.

75. SUFFREDINI, H.B. **Eletrodos de diamante modificados direta ou indiretamente com óxidos metálicos pela técnica Sol-gel para a oxidação**

de metanol e etanol. 2005. 121 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

76. OLIVEIRA-NETO, A.; FRANCO, E.G.; ARICÒ, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönnemann's method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 2987-2992, 2003.

77. SARMA, L.S.; LIN, T.D.; TSAI, Y.W.; CHEN, J.M.; HWANG, B.J. Carbon-supported Pt-Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-redution method for apllication in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 139, p. 44-45, 2005.

78. JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalysts and mixed potential formation-revisited. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3891-3900, 2004.

79. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; AVACA, L.A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO_2 coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 1025-1028, 2004.

80. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; VATISTAS, N.; AVACA, L.A. Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt-RuO_2/C composite prepared by the sol-gel technique and supported on boron-doped diamond. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 124-128, 2006.

81. TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides.** Amsterdam, Elsevier, Part A, 1981, p. 366.

82. TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides.** Amsterdam, Elsevier, Part B, 1981, p. 702.

83. TRASATTI, S.; O'GRADY, W.E. Properties and applications of RuO_2-based electrodes. **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, v. 12, p. 177-261, 1981.

84. CARAPUÇA, H.M.; PEREIRA, M.I.S.; COSTA, F.M.A. Effect of the preparation procedure on the surface properties of $NiCo_2O_4$ electrodes. **Materials Research Bulletin,** v. 25, p. 1183-1192, 1990.

85. TRASATTI, S. **Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis.** In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N.; eds. The Electrochemistry of Novel Materials. New York: John Wiley & Sons, 1994, p. 207-295.

86. SALIMI, A.; KAMALEDDIN, A.; KAYATIYAN, G.R. Preparation and electrocatalytic properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step Sol-gel technique: improvement of the catalytic activity. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 413-422, 2004.

87. TRINCHI, A.; LI, Y.X.; WLODARSKI, W.; KACILIUS, S.; PANDOLFI, L.; RUSSO, S.P.; DUPLESSIS, J.; VITICOLI, S. Investigation of sol–gel prepared Ga–Zn oxide thin films for oxygen gas sensing. **Sensors and Actuators A**, v. 108, p. 263-271, 2003.

88. VILLULLAS, H.M.; MATTOS-COSTA, F.I.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO_2 thin film electrodes prepared by a sol–gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3909-3916, 2004.

89. DI, J.; BI, S.; ZHANG, F. Electrochemical determination of maltol in beverages with glassy carbon electrode and its silica sol–gel modified electrode. **Talanta**, v. 63, p. 265-272, 2004.

90. CHEN, S.; SUN, Z.; SHI, K.; WANG, S.; MENG, J.; LIU, Q.; HAN, Z. Preparation and crystalline qualities of $SrTiO_3$ and CeO_2 buffer layers fabricated on Ni substrates via a sol–gel method for YBCO coated conductors. **Physica C: Superconductivity**, v. 412-414, p. 871-876, 2004.

91. FALLET, M.; MAHDJOUB, H.; GAUTIER, B.; BAUER, J.B. Electrochemical behavior of ceramic sol–gel coatings on mild steel**. Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293, p. 527-533, 2001.

92. AEGERTER, M.A.; PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AL-DAHOUDI, N. Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. **Optical Materials**, v. 26, p. 155-162, 2004.

93. SUFFREDINI, H.B.; CERNE, J.L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 25, p. 415-423, 2000.

94. GALLARDO, J.; DURAN, A.; GARCIA, I.; CELIS, J.P.; ARENAS, M.A.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO_2- Brased Sol-gel coatings. **Journal of Sol-Gel Science & Technology,** v. 27, p. 175-183, 2003.

95. ATIK, M.; NETO, P.D.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel thin films for corrosion protection. **Ceramics International**, v. 21, n. 6, p. 403-406, 1995.

96. DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel ZrO_2 Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 1, p. 177-184, 1994.

97. DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 2, p. 529-534, 1994.

98. ATIK, M.; DE LIMA NETO, P.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; ZARZYCKI, J. Protection of 316L Stainless Steel Against Corrosion by SiO_2 Coatings. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1081-1085, 1994.

99. ATIK, M.; DE LIMA NETO, P.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-Gel TiO_2-SiO_2 Films as Protective Coatings Against Corrosion of 316L Stainless Steel in H_2SO_4 Solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 142-148, 1995.

100. DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A.; ROCHA-FILHO, R.C. Electrochemical Studies of the Corrosion of 316L Stainless Steel Coated with Sol-Gel ZrO_2 Films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.6, p.33-37, 1995.

101. PERDOMO, L. F.; DE LIMA NETO, P.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-Gel Deposition of ZrO_2 Films in Air and in Oxygen-free Atmospheres for Chemical Protection of 304 Stainless Steel. A Comparative Corrosion Study. **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v. 15, p. 87-91, 1999.

102. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Some Properties of Protective Sol-Gel Glass Coatings on Sintered Stainless Steels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 159-163, 2000.

103. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Electrochemical Characterization of Sol-Gel Protective ZrO_2 Coatings on Sintered Stainless Steel. **Key Engineering Materials**, v. 189-190, p. 358-362, 2001.

104. MATTOS-COSTA, F.I.; DE LIMA NETO, P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $Ru_xIr_{1-x}O_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1515-1523, 1998.

105. CAIRES, M.I.; **Obtenção por sol-gel e caracterização de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com oxidação direta de metanol**. 2001. 154 f, Tese (Doutorado no Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciencia e Engenharia de Materiais, IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

106. INFOESCOLA. **Pesticidas**. Disponível em: <http://www.infoescola.com/agricultura/pesticidas/>. Acesso em 11 fev. 2010.

107. SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS (SUCEN). **Documentos Técnicos**. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsapud/p/fulltext/plagui/plagui.pdf>. Acesso em 08 mar. 2010.

108. FILHO, J. P. A. **O uso de agrotóxicos no Brasil:** controle social e interesses corporativos. São Paulo: Annablume, FAPESP, 2002. 188 p.

109. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Toxicidade dos defensivos agrícolas.** Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Banana/BananaPara/agrotoxicos.htm>. Acesso em 23 mar. 2012.

110. CARAPETO, C. **Pesticidas.** Universidade Aberta. Disponível em: <http://antonio-fonseca.com/Unidades%20Curriculares/2-Ano/Poluicao/1%20Licoes/13%20-%2014%20-%2015/Pesticidas.pdf>. Acesso em 07 jan. 2010.

111. WORLD HEALTH ORGANIZATION/UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (WHO/UNEP). **Public health impact of pesticides used in agriculture**. Geneva, 1990.

112. KLAASSEN CD, WATKINS III JB. **Casarret and Doull's toxicology: the basic science of poisons.** New York: McGraw-Hill Company, 1999.

113. MACQUEEN MJ. Clinical and analytical considerations in the utilization of cholinesterase measurements. **Clinica Chimica Acta**, v. 237, p. 91-105, 1995.

114. JEYARATNAM J, MARONI M. Organophosphorous compounds. **Toxicology***,* v. 91, p. 15-27, 1994.

115. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Estabelecimento de normas e outras actividades normativas**. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/012/i0765pt/i0765pt05.pdf>. Acesso em 01 mai. 2012.

116. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL (ANDEF). **Defensivos Agrícolas**. Disponível em: <http://www.andef.com.br/defensivos/index.asp?cod=4>. Acesso em 05 set. 2011.

117. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL (ANDEF). **Defensivos agrícolas**. Disponível em: <http://www.andef.com.br/defensivos/index.asp?cod=4>. Acesso em: 24 abr. 2012.

118. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). **Agrotóxicos Ilegais**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/legislacaoE.php>. Acesso em: 25 abr. 2012.

119. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). "**BRASIL pode ser o primeiro em defensivos"**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br>. Acesso em: 30 set. 2008.

120. CÂMARA DOS DEPUTADOS. **"Brasil usa 19% dos agrotóxicos produzidos no mundo, diz diretor da Anvisa"**. Disponível em: <http://www2.camara.gov.br/agencia/noticias/SAUDE/416778-BRASIL-USA-19-

DOS-AGROTOXICOS-PRODUZIDOS-NO-MUNDO,-DIZ-DIRETOR-DA-ANVISA.html>. Acesso em 10 mai. 2012.

121. BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO (BNDES). **A indústria de defensivos agrícolas.** Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set3507.pdf>. Acesso em 30 jan. 2012.

122. GUAZZELLI, M. J. **"Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos agrícolas"**. Revista Sustentável. Disponível em: <http://www.tnsustentavel.com.br/entrevistas/4/brasil-e-o-maior-consumidor-de-agrotoxicos-agricolas>. Acesso em 14 dez. 2010.

123. NINAUT, E. S; DE OLIVEIRA, M. O. M. **"Defensivos agrícolas. Seus efeitos na Produtividade Agrícola Brasileira"**. Disponível em: <http://www.agroanalysis.com.br/materia_detalhe.php?idMateria=853>. Acesso em 01 set. 2010.

124. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL (ANDEF). **Defensivos na Safra 2011/2012.** Disponível em: <http://www.andef.com.br/noticias/noticia.asp?cod=475>. Acesso em 27 jun. 2012.

125. WEISSHEIMER, M. A. **"Ranking da Anvisa aponta alimentos contaminados por agrotóxicos"**. Disponível em: <http://www.cartamaior.com.br/templates/materiaMostrar.cfm?materia_id=19160&boletim_id=1069&componente_id=17111>. Acesso em 27 jun. 2012.

126. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA).** Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/resultados_PARA.pdf>. Acesso em: 02 mai. 2012.

127. CÂMARA DOS DEPUTADOS. **"Governo registra 8 mil casos de intoxicação por agrotóxicos em 2011"**. Disponível em: <http://www2.camara.gov.br/agencia/noticias/SAUDE/416757-GOVERNO-REGISTRA-8-MIL-CASOS-DE-INTOXICACAO-POR-AGROTOXICOS-EM-2011.html>. Acesso em: 10 mai. 2012.

128. CENTRO DE CONTROLE DE INTOXICAÇÕES (CCIn). **Intoxicações exógenas agudas por carbamatos, organofosforados, compostos bipiridílicos e piretróides.** Disponível em: <http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/intoxicacoes-exogenas-luiz-querino-a-caldas.pdf>. Acesso em: 29 mai. 2012.

129. GARBELLINI, G.S.; ULIANA, C.V. Toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, p. 29-36, 2007.

130. METCALF, R. L. ENCYCLOPEDIA of Industrial Chemistry Insect Control in Ullmann's. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

131. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/c03.pdf> Acesso em: 01 ago. 2008.

132. THE MERCK INDEX. **An Encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals.** New Jersey: Merck, 1996, 572 p.

133. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Relatório de Produtos Formulados.** Disponível em: <http://www.agromecagricola.com.br/descricoes/74.pdf>. Acesso em 02 jun. 2012.

134. MWANZA, J.; FINLEY, D.; SPIVEY, C.L.; GRAFF, J.E.; HERR, D.W. Depression of the photic after discharge of flash evoked potentials by physostigmine, carbaryl and propoxur, and the relationship to inhibition of brain cholinesterase. **NeuroToxicology**, v. 29, n. 1, p. 87-100, 2008.

135. DAVY, J. On a Gaseous Compound of Carbonic Oxide and Chlorine. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 102, p. 144–151, 1812.

136. BROUGHTON, E. The Bhopal disaster and its aftermath: a review. **Environmental Health**, v. 4, p. 1- 6, 2005.

137. EXCLUSIVE CHEMISTRY. **New approach to synthesis of insecticide Sevin.** Disponível em: <http://www.exchemistry.com/sevin.html>. Acesso em 15 mar. 2012.

138. BAYER. **Hoja de datos de seguridad SEVIN 850.** Disponível em <http://cropscience.bayerconosur.com/MSDS_paraguay/Sevin%20850%20PY. pdf>. Acesso em 01 jul. 2012.

139. DEL CARLO, M.; MASCINI, M.; PEPE, A.; DILETTI, G.; COMPAGNONE, D. Screening of food samples for carbamate and organophosphate pesticides using na electrochemical bioassay. **Food Chemistry**, v. 84, n. 4, p. 651-656, 2004.

140. PEDROSA, V.A.; CAETANO, J.; MACHADO, S.A.S; FREIRE, R.S.; BERTOTTI, M. Acetylcholinesterase immobilization on 3-mercaptopropionic acid self assembled monolayer for determination of pesticides. **Electroanalysis**, v. 19, n. 13, p. 1415-1420, 2007.

141. PEDROSA, V.A.; CAETANO, J.; MACHADO, S.A.S; BERTOTTI, M. Determination of parathion and carbaryl pesticides in water and food samples using a self assembled monolayer/acetylcholinesterase electrochemical biosensor. **Sensors**, v. 8, n. 8, p. 4600-4610, 2008.

142. DU, D.; CHEN, S.Z.; CAI, J.; ZHANG, A. Electrochemical pesticide sensitivity test using acetylcholinesterase biosensor based on colloidal gold nanoparticle modified sol-gel interface. **Talanta**, v. 54, n. 4, p.766-772, 2008.

143. DU, D.; CHEN, S.Z.; CAI, J.; ZHANG, A.; QU, F.G.; LI, H.B. Development of acetylcholinesterase biosensor based on CdTe quantum dots modified cysteamine self-assembled monolayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 623, n. 1, p. 81-85, 2008.

144. DU, D.; DING, J.W.; CAI, J.; ZHANG, A. Determination of carbaryl pesticide using amperometric acetylcholinesterase sensor formed by electrochemically deposited chitosan. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 58, n. 2, p. 145-150, 2007.

145. DU, D.; WHANG, M.H.; CAI, J.; TAO, Y.; TU, H.; ZHANG, A. Immobilization of acetylcholinesterase based on the controllable adsorption of carbon nanotubes on to na alkanethiol monolayer for carbaryl sensing. **Analyst**, v. 133, n. 12, p. 1790-1795, 2008.

146. CAI, J.; DU, D. A disposable sensor based on immobilization of acetylcholinesterase to multiwall carbon nanotube modified screen-printed electrode for determination of carbaryl. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1217-1222, 2008.

147. BUCUR, B.; FOURNIER, D.; DANET, A.; MARTY, J.L. Biosensors based on highly sensitive acetylcholinesterases for enhanced carbamate insecticides detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 562, n. 1, p. 115-121, 2006.

148. SKLADAL, P.; NUNES, G.S.; YAMANAKA, H.; RIBEIRO, M.L. Detection of carbamate pesticides in vegetable samples using cholinesterase-based biosensors. **Electroanalysis**, v. 9, n. 14, p. 1083-1087, 1997.

149. SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.

150. SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A.R.; TOLEDO, R.A.; PEDROSA, V.A.; OLIVEIRA, R.T.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A., MACHADO, S.A.S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790-797, 2004.

151. DIAZ, T.G.; CABANILLAS, A.G.; SOTO, M.D.L.; ORTIZ, J.M. Determination of fenthion and fenthion-sulfoxide, in olive oil and in river water, by square-wave adsortive-stripping voltammetry. **Talanta**, v. 76, n. 4, p.809-814, 2008.

152. LOPES, I.C.; DE SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; TANAKA, A.A. Voltammetric detection of paraquat pesticide on a phthalocyanine-based pyrolitic graphite electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 8, p. 1907-1914, 2007.

153. GARBELLINI, G.S.; PEDROSA, V.A.; SALAZAR-BANDA, G.R.; AVACA, L.A. Electroanalytical methodologies for the determination of triazine herbicides by square-wave voltammetry and deconvolution techniques. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2025-2030, 2007.

154. BARROSO, M.F.; VAZ, M.C.V.F.; SALES, M.G.F.; PAIGA, P.; DELERUE-MATOS, C. Electroanalytical study of the pesticide ethiofencarb. **Analytical Letters**, v. 39, n. 12, p. 2387-2403, 2006.

155. PEDROSA, V.A.; MIWA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. On the utilization of boron doped diamond electrode as a sensor for parathion and as an anode for electrochemical combustion of parathion. **Electroanalysis**, v. 18, n. 16, p. 1590-1597, 2006.

156. PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 530-535, 2003.

157. CODOGNOTO, L.; TANIMOTO, S.T.; PEDROSA, V.A.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of carbaryl in natural Waters on boron doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 18, n. 3, p. 253-258, 2006.

158. CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105-126, 1999.

159. MAHE, E.; DEVILLIERS, D.; COMNINELLIS, C. Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes. **Electrochimica Acta,** v. 50, n. 11, p. 2263-2277, 2005.

160. FERRO, S.; DAL COLLE, M.; DE BATTISTI, A. Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1191-1203, 2005.

161. SALAZAR-BANDA, Giancarlo Richard. **Estudo da eletroquímica do diamante dopado com boro e da superfície modificada com catalisadores para a oxidação de metanol e etanol.** 2006. 191f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

162. HO, J.C.K.; TREMILIOSI-FILHO, G.; SIMPRAGA, R.; CONWAY, B.E. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O_2 evolution at dimorphic α- and β-PbO_2. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 366, p. 147-162, 1994.

163. ZHANG, M.; WILDE, C.P. The influence of organic adsorbates on the UPD process. Oxidation of formic acida t UPD lead-modified platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 390, p. 59-68, 1995.

164. . OURY, A.; KIRCHEV, A.; BULTEL, Y. Oxygen evolution on alpha-lead dioxide electrodes in methanesulfonic acid. **Electrochimica Acta**, v. 63, p. 28-36, 2012.

165. COSTA, C.A.R. **Estudos de nanorrugosidades em superfícies de eletrodos sólidos, utilizando Microscopia de Varredura por sonda.** 2000, 90 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

166. SCHOTTMILLER, J.C. Photoconductivity in Tetragonal and Orthorhombic Lead Monoxide Layers. **Journal of Applied Physics**, v. 37, p. 3505,1966.

167. HAIDINGER, W. **Zweite Klasse:** Geogenide. II. Ordnung. Baryte VII. Bleibaryt. Plattnerit. German: in Handbuch der Bestimmenden Mineralogie Bei Braumüller and Seidel Wien, 1845, p. 499-506.

168. TAGGARD JR, J. E. Scrutinyite, natural occurrence of α-PbO_2 from Bingham, New Mexico, U.S.A., and Mapimi, Mexico. **Canadian Mineralogist**, v. 26, p. 905, 1988.

169. HARADA, H.; SASA, Y.; UDA, M. Crystal data for β-PbO2. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 2, p. 141, 1981.

170. RÜETSCHI, P. Influence of crystal structure and interparticle contact on the capacity of PbO_2 electrodes. **Journal of Electrochemical Society**, v. 139, n. 5, p. 1347-1351, 1992.

171. FENG, J.; JOHNSON, D. C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: alpha-lead dioxide electrodeposited on stainless steel substrates. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 116-124, 1990.

172. PÉREZ-LÓPEZ, J.A.; ZAPARDIEL, A.; BERMEJO, E.; ARAUJO, E.; HERNÁNDEZ, L. Electrochemical determination of carbaryl oxidation in natural water and soil samples. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 350, p. 620-625, 1994.

173. RAO, T.N.; SARADA, B.V.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A. Electrochemical detection of carbamate pesticides at conductive diamond electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 7, p. 1578-1583, 2002.

174. GARRIDO, E.M.; LIMA, J.F.L.C.; DELERUE-MATOS, C.; BORGES, F.; SILVA, A.M.S.; BRETT, A.M.O. Electrochemical oxidation of propanil and related N-substituted amides. **Analytica Chimica Acta**, v. 434, n. 1, p. 35-41, 2001.

175. YOUSEF, Y.A.; EL-KHATIB, F. Photodegradation of carbaryl in acetonitrile solution. **Spectroscopy Letters**, v. 40, n. 4, p. 573-582, 2007.