



UFSM

TESE DE DOUTORADO

**ELETRODOS MODIFICADOS E NÃO MODIFICADOS
NA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS
- UM ESTUDO COMPARATIVO**

Zilda Baratto Vendrame

PPGQ

Santa Maria, RS, BRASIL

2004

**ELETRODOS MODIFICADOS E NÃO MODIFICADOS
NA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS
- UM ESTUDO COMPARATIVO**

por

Zilda Baratto Vendrame

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do
Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química Analítica, da
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

PPGQ

Santa Maria, RS, Brasil

2004

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**ELETRODOS MODIFICADOS E NÃO MODIFICADOS NA
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS – UM
ESTUDO COMPARATIVO**

elaborada por
Zilda Baratto Vendrame

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

(Orientador)

Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

Prof^a. Dra. Denise Schermann Azambuja

Prof^a. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Prof^a. Dra. Denise Bohrer do Nascimento

Santa Maria, 19 de novembro de 2004.

DEDIDO ESTA TESE

As pessoas que me apoiaram de todas formas, a minha família, principalmente ao meu esposo (Marcio) e minha filha (Giulia), que me acompanharam e me deram forças durante todo o período de realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, pela orientação neste trabalho e apoio demonstrado ao longo deste tempo.

À Prof^ª. Dra. Denise Bohrer do Nascimento, pelos esclarecimentos de dúvidas ao longo deste trabalho.

As pessoas que me apoiaram de todas as formas, a minha família, principalmente a minha filha, Giulia e ao meu esposo, Marcio, que me acompanharam e me deram forças durante todo o período de realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos Vânia Regina Gabbi Polli, Marieli Marques, Sandra Maria Ribeiro, Luciana Del Fabro, Adrian Ramirez, Denise Bertagnolli, Morgana Dessuy, Cristiane Jost, Emilene Becker, Fernanda Depoi, Claudia Willke, Ana Lúcia Rohlfes, Jean Karlo Mendonça, Joselito Trevisan, Eduardo Pilau, Maurício Hilgemann, Mareni, Leandro Machado de Carvalho, pela amizade, carinho, apoio e pelos momentos de descontração vividos ao longo deste período em que trabalhamos juntos.

A todos os funcionários e professores do departamento de Química que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A Deus por ter me ajudado com muita saúde e força de vencer. Muito obrigado.

SUMÁRIO

Agradecimentos	vi
Índice de figuras	xii
Índice de tabelas	xviii
Abreviações e símbolos usados	xix
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxiii
1.INTRODUÇÃO	1
1.1 Importância da determinação de compostos de enxofre	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1 Comportamento eletroquímico de tiocompostos em eletrodo de Hg	8
2.2 Eletrodos modificados.....	10
2.2.1 Métodos de imobilização do modificador.....	11
2.2.1.1 Adsorção.....	11
2.2.1.2 Eletroadsorção	13
2.2.1.3 Formação de compósitos.....	14
2.2.1.4 Formação de ligação covalente	16
2.2.1.5 Recobrimento com membranas poliméricas	18
2.3 Determinação e especiação de compostos sulfurados	20
2.4 Herbicidas.....	28
2.4.1 Herbicidas triazínicos.....	30
2.4.1.1 Herbicidas da classe das tiotriazinas	32
2.4.2 Herbicidas tiolcarbâmicos.....	34

2.4.3 Herbicidas e o meio ambiente	35
2.5 Fungicidas etilenobisditiocarbâmicos	38
2.5.1 ETU nos organismos vivos	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Métodos.....	45
3.1.1 Voltametria de pulso diferencial	45
3.1.2 Voltametria cíclica	46
3.1.3 Espectroscopia de absorção molecular	47
3.2 Eletrodos.....	48
3.2.1 Confecção dos eletrodos não modificados.....	48
3.2.2 Confecção dos eletrodos modificados.....	50
3.3 Instrumentação	50
3.4 Reagentes e soluções.....	52
3.4.1 Reagentes	52
3.4.2 Soluções	54
3.4.2.1 Preparo da solução padrão de sulfeto.....	54
3.4.2.2 Preparo da solução padrão de etanotiol.....	54
3.4.2.3 Preparo da solução padrão de cisteína	55
3.4.2.4 Preparo da solução padrão de ETU.....	55
3.4.2.5 Preparo das soluções padrão dos herbicidas	55
3.4.2.6 Preparo das soluções dos modificadores.....	56
3.4.2.7 Preparo das soluções dos eletrólitos.....	57
3.5 Controle de contaminações externas.....	57
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	58
4.1 Introdução.....	58
4.2 Reação direta do analito no eletrodo.....	61
4.2.1 Comportamento eletroquímico dos analitos no HMDE.....	61

4.2.1.1 Comportamento voltamétrico das tiotriazinas com eletrodo de Hg	62
4.2.1.2 Comportamento voltamétrico dos tiolcarbamatos com eletrodo de Hg	67
4.2.1.3 Comportamento voltamétrico das tiotriazinas e tiolcarbamatos juntos em solução, com eletrodo de Hg.....	69
4.2.1.4 Comportamento voltamétrico da ETU com eletrodo de Hg	71
4.2.1.5 Comportamento voltamétrico da cisteína com eletrodo de Hg.....	72
4.2.1.6 Comportamento voltamétrico do sulfeto com eletrodo de Hg.....	74
4.2.1.7 Comportamento voltamétrico do etanotiol com eletrodo de Hg.....	75
4.2.1.8 Determinações simultâneas de compostos sulfurados com eletrodo de Hg	76
4.2.2 Comportamento eletroquímico dos analitos no eletrodo de prata	78
4.2.2.1 Comportamento da cisteína no eletrodo de prata.....	79
4.2.2.2 Comportamento da ETU no eletrodo de prata	80
4.2.2.3 Comportamento do etanotiol no eletrodo de prata.....	81
4.2.2.4 Comportamento do sulfeto no eletrodo de prata.....	83
4.2.3 Comportamento eletroquímico dos analitos no eletrodo de ouro	84
4.2.3.1 Comportamento eletroquímico da cisteína no eletrodo de ouro	86
4.2.3.2 Comportamento eletroquímico do etanotiol no eletrodo de ouro	87
4.2.3.3 Comportamento eletroquímico da ETU no eletrodo de ouro	89
4.2.3.4 Comportamento eletroquímico das tiotriazinas no eletrodo de ouro	90
4.3 Reação do analito com o modificador em solução	91
4.3.1 Comportamento espectrofotométrico dos modificadores	92
4.3.1.1 Comportamento espectrofotométrico do DTNB.....	92
4.3.1.2 Comportamento espectrofotométrico do OPA.....	94

4.3.1.3 Comportamento espectrofotométrico do $\text{Cu}(\text{acac})_2$	97
4.3.1.4 Comportamento espectrofotométrico do NPNa	99
4.3.1.5 Comportamento espectrofotométrico da FCTA	101
4.4 Comportamento dos analitos com eletrodo de amálgama Ag/Hg	105
4.4.1 Comportamento da cisteína com eletrodo Ag/Hg	105
4.4.2 Comportamento da ETU com o eletrodo Ag/Hg	106
4.4.3 Comportamento do etanotiol com o eletrodo Ag/Hg	108
4.4.4 Comportamento das tiotriazinas com o eletrodo Ag/Hg	109
4.4.5 Comportamento dos tiolcarbamatos com o eletrodo Ag/Hg	111
4.4.6 Comportamento do sulfeto com o eletrodo Ag/Hg	112
4.5 Reação dos analitos com eletrodos compósitos	113
4.6 Reação dos analitos com o modificador em solução com o eletrodo Ag/Hg	115
4.6.1 Comportamento do sulfeto com eletrodo de Ag/Hg na presença do $\text{Cu}(\text{acac})_2$	115
4.6.2 Comportamento do etanotiol com eletrodo Ag/Hg na presença do $\text{Cu}(\text{acac})_2$	117
4.7 Reação do modificador com a superfície do eletrodo e após com o analito	118
4.7.1 Eletrodo de Ag quimicamente modificado com NPNa	119
4.7.2 Eletrodo Ag/Hg quimicamente modificado com NPNa - Ag/HgNPNa	121
4.7.2.1 Comportamento da ETU com o eletrodo Ag/HgNPNa	121
4.7.2.2 Comportamento das tiotriazinas com o eletrodo Ag/HgNPNa	122
4.8 Avaliação dos resultados.....	124
4.8.1 Tiotriazinas	125
4.8.2 Tiolcarbamatos	126

4.8.3 Cisteína.....	127
4.8.4 Etanotiol	128
4.8.5 ETU	130
4.8.6 Sulfeto	131
5. CONCLUSÕES	133
6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
Apêndice A – Parâmetros utilizados na voltametria de pulso diferencial.....	153
Apêndice B – Especificações dos herbicidas	154
Apêndice C –Padronização do sulfeto e alquiltióis	156
Apêndice D – Síntese da 4,9,16,23-ftalocianina de cobre (II) Tetraminada - FCTA	157
Apêndice E – Síntese do acetilcetonato de cobre Cu(acac)₂.....	159

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 01. Estrutura química dos grupos das <i>s</i> -triazinas.	31
Figura 02. Estrutura molecular das tiotriazinas	33
Figura 03. Estrutura molecular dos tiolcarbamatos	34
Figura 04. Reações de degradação do herbicida prometrina.	37
Figura 05. Biodegração do herbicida dialato.	38
Figura 06. Estrutura dos etilenobisditocarbamatos metálicos.....	40
Figura 07. Representação dos eletrodos metálicos (A) e do eletrodo de pasta de grafite (B), confeccionados em laboratório.....	49
Figura 08. Detecção de tiotriazinas por voltametria de pulso diferencial em KCl 0,10 M e pH 2,5 com varredura catódica de potencial.....	63
Figura 09. Estrutura química dos grupos das <i>s</i> -triazinas.	64
Figura 10. Curvas obtidas para as tiotriazinas, utilizando voltametria de pulso diferencial em KCl 0,10 M, pH 2,5.	66
Figura 11. Determinação do herbicida molinato em KCl 0,10 M utilizando voltametria de pulso diferencial com varredura anódica de potencial.....	68
Figura 12. Determinação do molinato (A) em KCl 0,10 M, pH 6,5 e varredura anódica de potencial entre – 0,55 a 0,05 V, e posterior adição e determinação da prometrina (B) em pH 2,5 com varredura catódica de potencial de – 0,55 a –1,05 V.	70
Figura 13. Voltamogramas para a cisteína utilizando voltametria de pulso diferencial em NH ₄ Cl 0,10 M (A) pH 3,0 e	

(B) pH 9,0.....	73
Figura 14. Determinação do sulfeto de sódio em NH_4Cl 0,10 M pH 9,0 com varredura catódica de potencial.....	74
Figura 15. Determinação do etanotiol em NH_4Cl 0,10 M pH 9,0 com HMDE num intervalo de potencial de varredura catódica entre 0,05 V à -1,45 V.....	76
Figura 16. Determinação simultânea de sulfeto de sódio, etanotiol e molinato, utilizando voltametria de pulso diferencial em 20 mL NH_4Cl 0,10 M, pH 9,0, com intervalo de potencial de 0,05 V à -1,45 V.....	78
Figura 17. Voltametria cíclica para a cisteína em KCl 0,10 M e pH 10,0 com o eletrodo de Ag e varredura catódica entre 0,10 V e -1,00 V e $v = 100$ mV/s.	80
Figura 18. Curvas voltamétricas obtidas para a ETU em KCl 0,10 M e pH 10,0 usando o eletrodo de Ag com varredura catódica entre -0,25V e -1,00 V e $v = 200$ mV/s.	81
Figura 19. Curvas voltamétricas obtidas para o etanotiol em KCl 0,10 M e pH 10,0 com o eletrodo de Ag com varredura catódica entre 0,10 V e -1,00V, com $v = 200$ mV/s.....	82
Figura 20. Curvas voltamétricas obtidas para o Na_2S em KCl 0,10 M e pH 10,0 com o eletrodo de Ag com varredura catódica entre -0,35 V e -0,75V e $v = 100$ mV/s.....	84
Figura 21. Curvas voltamétricas obtidas para a cisteína em KCl 0,10 M e pH 10,0 (A) e 3,0 (B) usando o eletrodo de Au com varredura catódica em ambos valores de pH e $v = 200$ mV/s.	87
Figura 22. Curvas voltamétricas obtidas para o etanotiol em KCl	

- 0,10 M, pH 3,0 (A) e pH 10,0 (B) usando o eletrodo de Au com varredura catódica e $v = 200 \text{ mV/s}$88
- Figura 23. Curvas voltamétricas obtidas para o ETU em KCl 0,10 M e pH 10,0 com eletrodo de Au e varredura catódica entre 0,40 V e $-0,80 \text{ V}$ e $v = 200 \text{ mV/s}$89
- Figura 24. Voltamogramas da ametrina (A) e terbutrina (B) em KCl 0,10 M pH 3,0 com eletrodo de Au e varredura catódica com $v = 200 \text{ mV/s}$90
- Figura 25. Espectro do DTNB em solução de ACN e concentração de 10^{-5} M , com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm.
 (a) Na_2S ; (b) Etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU;
 (e) Ametrina; (f) Desmetrina; (g) Terbutrina;
 (h) Prometrina; (i); Molinato; (j) Dialato;
 (k) Butilato; (l) Trialato.....93
- Figura 26. Esquema da reação do DTNB com o tiol94
- Figura 27. Espectro do OPA em solução de ACN e concentração de 10^{-5} M , com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm.
 (a) Na_2S ; (b) Etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU;
 (e) Ametrina; (f) Desmetrina; (g) Terbutrina;
 (h) Prometrina; (i); Molinato; (j) Dialato;
 (k) Butilato; (l) Trialato.....95

- Figura 28. Esquema da interação do OPA com o alquiltiol.....96
- Figura 29. Espectro do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução de ACN e concentração de 10^{-5} M, com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm.(a) Na_2S ; (b) Etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) Ametrina; (f) Desmetrina; (g) Prometrina (h) Terbutrina; (i); Molinato; (j) Dialato; (k) Butilato; (l) Trialato.....98
- Figura 30. Esquema da formação de grupos tioacetel99
- Figura 31. Espectro do NPNa em uma concentração de 10^{-5} M em H_2O purificada, com intervalo de leitura entre 200 à 600 nm (a) Na_2S ; (b) Etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) Ametrina; (f) Desmetrina; (g) Terbutrina; (h) Prometrina; (i); Molinato; (j) Dialato; (k) Butilato; (l) Trialato.....100
- Figura 32. Espectro da FCTA em solução de DMSO e concentração de 10^{-5} M, diluída 1:1, com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm (a) Na_2S ; (b) Etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) Ametrina; (f) Desmetrina; (g) Prometrina; (h) Terbutrina; (i); Molinato; (j) Dialato; (k) Butilato; (l) Trialato.....102
- Figura 33. Espectros de absorvância molecular para o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e molinato independentemente e ambos em solução de ACN numa concentração de 10^{-5} M com intervalo de leitura entre 200 à 700 nm.....104
- Figura 34. Curvas Voltamétricas para a cisteína em KCl 0,10 M pH 3,0 (A) e 10,0 (B) com eletrodo Ag/Hg num intervalo de varredura entre 0,20 V e - 0,8 V e 0,10 V

- e $-1,20$ V, respectivamente, com $v = 200$ mV/s.106
- Figura 35. Curvas Voltamétricas para a ETU em KCl 0,10 M em pH 3,0 (A) e pH 10,0 (B), com eletrodo Ag/Hg com varredura catódica entre 0,20 V e $-0,80$ V e 0,10 V e $-1,20$ V, respectivamente, com $v = 200$ mV/s.107
- Figura 36. Voltamogramas para o etanotiol com o eletrodo de Ag/Hg em KCl 0,10 M pH 10,0 num intervalo de potencial entre 0,10 V e $-1,20$ V vs ECS com velocidade de varredura de 200 mV/s.108
- Figura 37. Curvas voltamétricas para as tiotriazinas, ametrina (A), desmetrina (B), prometrina (C) e terbutrina(D) com eletrodo Ag/Hg num intervalo de potencial entre $-0,20$ V e $-0,75$ V em KCl 0,10 M, pH 3,0 com velocidade de varredura de 200mV/s.110
- Figura 38. Voltamogramas do herbicidas tiolcarbamatos, (A) dialato e (B) molinato, com o eletrodo de Ag/Hg em KCl 0,10 M pH 10,0 num intervalo de potencial entre 0,10 V e $-1,20$ V vs ECS com velocidade de varredura de 200 mV/s.112
- Figura 39. Curvas voltamétricas para o sulfeto de sódio em KCl 0,10 M e pH 10,0 com eletrodo de Ag/Hg, com varredura catódica e $v = 200$ mV/s113
- Figura 40. Voltamogramas cíclicos para o etanotiol em NH_4Cl 0,1 M, pH 8,0, com eletrodo de pasta de grafite modificado com Cu(acac), intervalo de potencial de varredura entre 1,2 V a $-0,35$ V e $v = 100$ mV/s.114
- Figura 41. Voltamogramas cíclicos para o sulfeto de sódio em

<p>KCl 0,10 M e pH 10,0 com eletrodo Ag/Hg na ausência (A) e na presença (B) de 2,50 mg/L de Cu(acac)₂.</p>	116
<p>Figura 42. Voltamogramas cíclicos para o etanotiol em KCl 0,1 M e pH 10,0 com eletrodo Ag/Hg na ausência (A) e na presença (B) de 2,50 mg/L de Cu(acac)₂.</p>	117
<p>Figura 43. Voltamogramas cíclicos para a ETU em KCl 0,1 M e pH 3,0 com eletrodo modificado, AgNPNa, e intervalo de potencial entre 0,47 V e -0,10 V e com velocidade de varredura de 100 mV/s.</p>	120
<p>Figura 44. Voltamogramas cíclicos para a ETU em KCl 0,10 M e pH 3,0 com eletrodo modificado, Ag/HgNPNa, com intervalo de potencial entre - 0,15 V e - 0,50 V e com $v = 100$ mV/s.</p>	122
<p>Figura 45. Voltamogramas cíclicos para as tiotriazinas, (A) ametrina, (B) desmetrina, (C) prometrina e (D) terbutrina em KCl 0,10 M e pH 3,0 com eletrodo modificado, Ag/HgNPNa, e intervalo de potencial entre - 0,20 V e -0,75 V vs ECS e com $v = 100$ mV/s.</p>	123
<p>Figura 46. Determinação do molinato em solução salina de diálise, pH 6,5 e varredura anódica de potencial entre - 0,55 a 0,05 V.</p>	137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01. Concentrações das soluções padrão estoque das tiotriazinas e tiolcarbamatos.....	56
Tabela 02. Valores de corrente e potencial de pico, obtidos para 1,0 mg/L de ametrina, na célula voltamétrica, em pH 3,0, para os diferentes eletrodos.....	125
Tabela 03. Valores de corrente e potencial de pico obtidos para 0,4 mg/L de molinato, na célula voltamétrica, com os eletrodo de Hg e Ag/Hg.....	126
Tabela 04. Valores de corrente e potencial de pico obtidos para a cisteína com os eletrodo de Hg, Ag, Au e Ag/Hg, nos diferentes valores de pH.	128
Tabela 05. Valores de corrente e potencial de pico encontrados para o etanotiol, com os diferentes eletrodos e valores de pH.	129
Tabela 06. Valores de corrente e potencial de pico obtidos para 2,5 mg/L de ETU, na célula voltamétrica, com os diferentes eletrodos e valores de pH.....	130
Tabela 07. Valores de corrente e potencial de pico encontrados para o sulfeto, com os diferentes eletrodos.	132

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS USADOS

HMDE - Eletrodo de mercúrio de gota pendente

Ag/Hg – Eletrodo de amálgama de prata

OPA - Orto-ftalaldeído

DTNB - Ácido 5,5', ditiobis 2-nitrobenzóico

Cu(acac)₂ - Acetilacetonato de cobre (II)

NPNa - Nitroprussiato de sódio

FCTA - Ftalocianina tetraminada de cobre (II)

ETU - Etilenotiuréia

Ag/HgNPNa – Eletrodo de amálgama de prata modificado com nitroprussiato de sódio

AgNPNa – Eletrodo de prata modificado com nitroprussiato de sódio

C_{grafite}/Cu(acac)₂ – Eletrodo de pasta de grafite modificado com Cu(acac)₂

SH – Grupo tiólico

-SS- – Grupo dissulfeto

DME – Eletrodo de mercúrio gotejante

PLS- Análise de regressão por mínimos quadrados parciais

ANNs- Análise por redes neurais

EQM - Eletrodos quimicamente modificados

HPLC- Cromatografia líquida de alta eficiência

GSH - Glutathiona

UV – Ultra violeta

MB - Azul de metileno

GC - Cromatografia gasosa

NPD - Detecção do tipo nitrogênio-fósforo

ECD - Detecção por captura de elétrons

MS - Espectrômetro de massas

CG/MS - Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

EC - Eletroforese capilar

VPD - Voltametria de pulso diferencial

VOQ - Voltametria de onda quadrada

VARC - Voltametria adsorptiva de redissolução catódica

ELISA - Imunoensaios

DL50 - Dose letal média

EBDCs - Etilenobisditiocarbamatos

HD- Hidantoína

EDA- Etilenodiamina

IARC - Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

DMSO - Dimetilsulfóxido

RESUMO

O presente estudo é uma contribuição para a determinação eletroquímica de tiocompostos em soluções aquosas. Assim, uma avaliação de diferentes superfícies de reação para a determinação de compostos que possuem enxofre nas suas moléculas foi realizada.

Os eletrodos utilizados neste trabalho foram o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), de prata, de ouro, de amálgama-Ag/Hg e pasta de grafite. Além disso, cinco diferentes compostos orgânicos [o orto-ftalaldeído (OPA), o ácido 5,5', ditiobis 2-nitrobenzóico (DTNB), o acetilacetonato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, o nitroprussiato de sódio (NPNa) e a ftalocianina tetraminada de cobre (II) (FCTA)] foram testados para uso como agentes modificadores da superfície dos eletrodos.

Os métodos eletroquímicos usados para desenvolver este trabalho foram a voltametria de pulso diferencial e a voltametria cíclica. Também utilizou-se a espectrofotometria de absorção molecular para avaliar a interação entre os analitos e os agentes modificadores.

Dentre os compostos com enxofre em suas estruturas, foram analisadas as espécies: herbicidas da classe das tiotriazinas, herbicidas da classe dos tiolcarbamatos, cisteína, etilenotiuréia (ETU), etanotiol e sulfeto.

A determinação dos herbicidas da classe das tiotriazinas pôde ser feita com os eletrodos de Hg, Au, Ag/Hg e Ag/HgNPNa, sendo que o maior sinal voltamétrico foi encontrado com o eletrodo modificado Ag/HgNPNa.

Dos tiolcarbamatos investigados, o dialato e molinato foram determinados com o eletrodo Ag/Hg. Além disso, o molinato foi detectado

com o HMDE, com sinais voltamétricos de boa resolução e proporcionais a concentração da espécie em solução.

Dentre as superfícies que se observou reação eletródica com a cisteína, o Hg (HMDE) apresentou sinais voltamétricos com melhor resolução, entretanto, verificou-se que o eletrodo Ag/Hg proporcionou o maior pico de corrente na determinação desta espécie que os demais eletrodos.

A partir dos resultados obtidos, para a determinação do etanotiol, verificou-se a alta sensibilidade do eletrodo compósito $C_{\text{grafite}}/\text{Cu}(\text{acac})_2$ em que o sinal de corrente foi visivelmente superior aos encontrados com os demais eletrodos. Os resultados obtidos com o Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução, também foram muito bons, em que o valor da corrente foi de duas vezes o valor encontrado com o Ag/Hg.

Para as determinações feitas neste estudo com a ETU, o eletrodo que se mostrou mais sensível para este estudo, foi o Ag/Hg em pH alcalino. Neste caso o eletrodo Ag/Hg se mostra uma alternativa simples e de fácil obtenção para reação direta da espécie em solução.

Apesar do eletrodo de Ag apresentar maior sinal voltamétrico na detecção do sulfeto, a resolução dos sinais obtidos é muito ruim comparativamente com os sinais obtidos com o Hg e Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Além disso, o sinal do sulfeto com o Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ tem boa resolução e foi cinco vezes maior que o sinal encontrado com o Ag/Hg simplesmente. Com estes dados, fica evidente a interação do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ com espécies sulfuradas, podendo ser sugerido como agente modificador na detecção destes compostos.

ABSTRACT

The present study is a contribution for the electrochemical determination of the thiocompounds in aqueous solutions. The performance of different electrode surfaces as well as the introduction of modifiers in the electrolyte was evaluated.

The electrodes used in this work were the hanging mercury drop electrode (HMDE), silver, gold, the amalgam-Ag/Hg and the carbon paste electrodes. Additionally, five different modifiers {o-phthalaldehyde (OPA), 5,5'-ditiobis(2-nitrobenzóic acid) (DTNB), copper (II) acetylacetonate [Cu(acac)₂], nitroprussiato of sodium (NPNa) and copper (II) phthalocyanine tetraamines (FCTA)} were tested.

The electrochemistry methods used were differential pulse voltammetry and cyclic voltammetry. Spectrophotometric measurements were also used to evaluate the interaction between analytes and modifiers.

As sulfur containing compounds the thiotriazines, thiolcarbamates, cysteine, ethilenethiourea (ETU), ethanethiol and sulfide were investigated.

The determination of thiotriazines was possible with Hg, Au, Ag/Hg and Ag/HgNPNa electrodes. The best voltammetric signals were obtained with the modified electrode Ag/HgNPNa.

Among the investigated thiolcarbamates, dialate and molinate were assayed with the Ag/Hg electrode. Additionally, molinate was well detected by using the HMDE as the working electrode.

Among the investigated electrodes to detect cysteine, Hg (HMDE) presented the best voltammetric signals. However, it was also verified that the electrode Ag/Hg provided the largest current peaks in the cysteine assay.

Similarly, to detect ethanethiol, the Ag/Hg electrode showed the best results when the modifier $\text{Cu}(\text{acac})_2$ was in the same solution as the analyte.

For the determinations of ETU, the Ag/Hg electrode showed the highest sensitivity in the alkaline media. In this case the electrode Ag/Hg is a simple alternative for the direct detection of the species in solution.

Despite the high voltammetric signal obtained for sulfide ions by using the Ag electrode, the resolution was not good. Comparatively good peaks for sulfide were obtained by using Hg and Ag/Hg with $\text{Cu}(\text{acac})_2$ as modifiers.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Importância da determinação de compostos de enxofre

Compostos que possuem enxofre em suas moléculas têm um papel relevante não só no metabolismo de organismos vivos como em ciclos ambientais, em formulações de produtos farmacêuticos e em muitos processos industriais.

Nos diversos ambientes da natureza o enxofre combinado ocorre tanto em formas orgânicas e como inorgânicas, ficando sujeito a transformações microbianas influenciadas pelas condições ambientais que afetam a composição e a atividade dos microrganismos, podendo sofrer alguns processos como:

- Mineralização ou decomposição de enxofre orgânico com liberação de formas inorgânicas;
- Imobilização ou conversão do enxofre inorgânico em compostos orgânicos dos microrganismos;
- Produção de sulfetos (S^{2-}) pela redução de sulfatos;
- Produção de formas voláteis;
- Oxidação de enxofre elementar ou outras formas reduzidas [1].

Este elemento também pode ser lançado ao meio ambiente como subproduto de muitos processos industriais, como produto da decomposição de substâncias sulfurosas e como resíduos de pesticidas à base de enxofre, encontrados em produtos agrícolas.

A incorporação ao solo de formas gasosas de enxofre, pela adsorção direta ou pela dissolução na água da chuva, é variável entre regiões e apresenta maior importância nas proximidades de áreas urbanas e industriais.

Compostos inorgânicos de enxofre são encontrados na natureza em vários estados de oxidação. As principais formas são: sulfato (SO_4^{2-}), dióxido de enxofre (SO_2), sulfito (SO_3^{2-}), sulfetos (S^{2-}) [1].

A presença de tiocompostos em águas naturais geralmente é causada por processos biológicos e geotérmicos naturais (quando organismos morrem ou como subproduto de processos bacterianos) ou pela descarga destes compostos no ambiente aquático. As espécies sulfuradas predominantes em água do mar são os sulfetos presentes geralmente em camadas das bacias estagnadas do oceano, em poro de sedimento com baixo teor de oxigênio, nas camadas do mar aberto que apresentam HS que é convertido em H_2S em pH abaixo de 7,0 [2-4].

O sulfeto de hidrogênio é um gás de odor desagradável. Este composto quando em pequenas concentrações, no organismo humano, pode ser metabolizado, porém, se em concentrações maiores, pode causar até a morte. Sintomas de exposição são similares à maioria dos sintomas originados por intoxicação por cianeto, dentre os quais podemos citar as irregularidades cardíacas e lesões a nível celular. No entanto, o que diferencia a intoxicação por sulfetos em relação ao cianeto é o aparecimento de sintomas como conjuntivite e edema pulmonar, causados por exposição indevida [5]. As lesões a nível celular são devidas ao comportamento do ácido sulfídrico não ionizado. Este interrompe o transporte de elétrons entre os canais dos citocromos, isolando-os. Assim, o oxigênio molecular é bloqueado e conseqüentemente reduzido. Isto diminui o metabolismo oxidativo ao ponto em que não são mais satisfeitas as demandas metabólicas [5]. A intoxicação é considerada rápida quando o indivíduo fica exposto a um ambiente que contém mais de 2,0 mg de sulfeto por litro de ar. Uma intoxicação lenta é provocada por uma exposição de 0,5 mg por litro de ar, enquanto que 0,1 mg

de sulfeto por litro de ar provoca uma intoxicação persistente no caso de um contato prolongado com o ambiente contaminado. No entanto, dificilmente ocorre uma intoxicação por inalação uma vez que, devido ao odor característico, limites de 0,0014 mg de sulfeto são percebidos pelo olfato [6].

O dióxido de enxofre (SO_2) é um gás incolor extremamente estável, tem um odor característico e é sufocante, pode ser facilmente liquefeito produzindo um líquido incolor, denso, à temperatura ambiente, sob uma pressão de cerca de 5 atm. A facilidade da liquefação do SO_2 torna-o útil como um refrigerante [7]. Este composto quando lançado na atmosfera, como poluição industrial, afeta o ciclo natural do enxofre e é tóxico em diversos graus, agindo sobre as plantas (prejudicial à fotossíntese, podendo entrar no lugar do CO_2 , causando clorose), sobre animais (afetando a eficiência do trato respiratório superior) e na atmosfera [8].

Grandes quantidades de SO_2 são utilizadas para produzir SO_3 para síntese do ácido sulfúrico. Também é usado como um agente de alvejamento efetivo, embora brando, para papel, palha, lã e seda. O gás é usado freqüentemente como agente de fumigação, para destruição de bactérias e de fungos. Tanto sua ação alvejante como bactericida são úteis na preservação de frutas secas [7].

Sulfito é um ânion de grande importância sendo amplamente usado em alimentos e produtos farmacêuticos como um antioxidante. O uso de sulfeto e sulfitos, ambos resultantes de processo industrial metalúrgico, tem implicação analítica para o controle destas espécies no ar e efluente líquido. Em processos de geração de vapor, sulfito de sódio é acrescentado freqüentemente em água de alimentação de caldeira para reduzir o oxigênio dissolvido ao mínimo [7].

Embora soluções de SO_2 e SO_3 possam em princípio atuar como oxidantes, a maioria das reações úteis de compostos de enxofre baseia-se na

sua ação redutora. O SO_3 é um óxido de caráter ácido, reagindo com óxidos básicos para formar sulfatos. O sulfito reage prontamente com vapor de H_2O do ar para formar gotículas de ácido sulfúrico. O tiosulfato é extensivamente usado na revelação de películas fotográficas e o íon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ é um redutor eficiente [7].

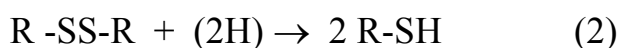
A incorporação do sulfato na matéria orgânica é feita pela redução do enxofre pelas sulfobactérias e demais autotróficos. O enxofre ligado a carbono (S-C) é encontrado principalmente em dois aminoácidos, a cisteína e a metionina. Entretanto a degradação destes aminoácidos sulfurados origina outras formas de enxofre orgânico como os sulfetos orgânicos (alquiltióis), por reações de dessulfidrilção. Além disto, íons sulfeto (S^{2-}) e sulfetos orgânicos, como o metanotiol (CH_3SH) e o etanotiol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$), apresentam pronunciada ação tóxica no organismo humano [5,9,10], tornando importante o desenvolvimento de metodologias adequadas à quantificação de tiocompostos.

Os ácidos sulfônicos são uma classe muito importante de compostos de enxofre. Estes ácidos fortes, comparáveis em força com o ácido sulfúrico, são usados, freqüentemente como catalisadores. Os derivados mais importantes dos ácidos sulfônicos são os halogenetos de sulfonila, os ésteres e sais conhecidos como sulfonatos e as amidas, chamadas de sulfonamidas. A sulfonamida é o grupo mais importante das sulfas, que são drogas muito usadas na medicina. Os sulfonatos de sódio com longas cadeias de carbono são úteis como detergentes caseiros [11].

O mecanismo de formação de compostos de enxofre foi extensivamente pesquisado, diretamente, ou usando compostos padrão. Estudos com traçadores de C^{13} mostram que a metionina e a cisteína apresentam como produtos de degradação H_2S e CH_3SH [12]. Já a cisteína e a

metionina liberam, respectivamente, mercaptoacetaldeído e 3-mercaptotioopropanal, quando sofrem uma descarboxilação oxidativa. Segundo Metzler [13], a cisteína sofre reações de transaminação, produzindo piruvato, amônia e H₂S. Muitas reações de aminoácidos são catalisadas por enzimas, entre as quais podemos citar a transaminação, a racemização, a descarboxilação, a eliminação do α hidrogênio por um β substituinte ou γ substituinte. Esta última pode ser exemplificada através da desidratação da serina e treonina ou da dessulfidrilção da cisteína. O sulfeto de hidrogênio e a metil mercaptana possuem odor altamente desagradável e são totalmente reativos. Ambos reagirão prontamente com compostos carbonílicos e ligações duplas, formando diversos compostos com odores característicos. Compostos de enxofre que possuem moléculas pequenas reativas podem servir como precursores para outro composto de enxofre formando combinações diversas. Por exemplo, moléculas de H₂S podem reagir com furanonas conduzindo à formação de compostos de enxofre que contém heterociclos. O Metanotiol pode reagir formando, mais adiante, também, mono, di e trissulfetos [12].

Holum [14] descreve a oxidação das mercaptanas a dissulfetos. Estas são agentes redutores facilmente oxidados por peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio (reação 1). Por outro lado, os dissulfetos, como por exemplo a cistina, são facilmente reduzidos a mercaptanas (reação 2). Estas duas reações são igualmente importantes na química das proteínas.



A prática mundial do uso de pesticidas, dentre eles os herbicidas, por longos períodos, muitas vezes de maneira indiscriminada e abusiva, vem trazendo preocupações com os aspectos que envolvem a saúde pública e a sustentabilidade dos recursos naturais, em consequência a contaminação ambiental pelos resíduos destes compostos encontrados em produtos agrícolas, mananciais de água e exposição ambiental [2,15].

O propósito principal de projetar estas substâncias químicas é de reduzir pestes e melhorar a produtividade. Porém, inúmeros trabalhos de pesquisa têm revelado a presença de níveis alarmantes de pesticidas e seus produtos de degradação em solos e águas superficiais e subterrâneas [15].

Os herbicidas sulfurados como os tiotriazínicos e tiolcarbâmicos, apresentam uma certa persistência e são capazes de acumulação biológica direta nos tecidos de carnívoros, peixes e pássaros, podendo causar a morte. No organismo humano estes herbicidas trazem prejuízos ao DNA [16], com efeitos teratogênicos e congênitos [17] e são letais em concentrações superiores a 1800 mg/L.

Assim, a detecção da contaminação ambiental devido à presença de pesticidas residuais exige o estabelecimento de políticas ambientais severas que controlem o uso abusivo destes produtos, controlando também a qualidade das águas potáveis distribuídas para consumo humano.

A determinação de compostos que contenham enxofre na molécula, presentes na água, na atmosfera, alimentos e outros materiais, é de grande importância para a proteção ambiental e garantia da qualidade dos alimentos, em virtude da alta toxicidade de muito destes compostos.

Sulfetos estão frequentemente presentes em efluentes industriais. Neste contexto, métodos automáticos de monitoração contínua são importantes. Em processos industriais, particularmente onde minérios e

minerais estão presentes, a determinação de sulfetos, bem como outros anions de enxofre, são muito importantes.

De acordo com Puacz *et al.* [18], há necessidade de quantificar o nível de sulfeto em sangue para investigação toxicológica de pessoas expostas a este composto altamente tóxico. O nível de sulfeto no sangue, em casos clínicos, vai até 300 µg/L e, em casos fatais, os limites estão acima de 600 µg/L [19].

Pelo fato de muitos dos tiocompostos apresentarem elevada toxicidade, é de grande importância o desenvolvimento de novas metodologias para a análise de quantificação de compostos que possuem enxofre nas suas moléculas.

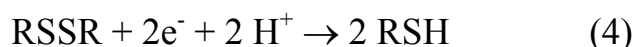
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Comportamento eletroquímico de tiocompostos em eletrodo de Hg

Moléculas contendo um ou mais grupos tiólicos (SH) muitas vezes formam picos anódicos como resultado da formação de compostos com o mercúrio do eletrodo. Genericamente a reação anódica nestes casos, pode ser expressa como sendo (reação 3) [20]:



Os compostos que possuem o grupo dissulfeto (-SS-) em suas estruturas moleculares, como a cistina, apresentam ondas catódicas, como resultado de reações de redução dos átomos de enxofre (reação 4) [20]:



Estas reações de redução são irreversíveis no eletrodo de mercúrio e, muitas vezes, são acompanhadas por adsorção, resultando na formação de uma pré-onda catódica.

Para muitas espécies contendo átomos de enxofre na molécula, a voltametria parece ser uma técnica quantitativa atraente, uma vez que grupos SH podem facilmente reagir no eletrodo de mercúrio. Além disto, a voltametria possibilita o emprego de diferentes técnicas e a determinação simultânea de várias espécies. Dentre as diversas técnicas, destacamos a voltametria de pulso diferencial (VPD) que minimiza o efeito da corrente capacitiva e apresenta um aumento significativo de sensibilidade quando

comparada à voltametria clássica. A voltametria de pulso permite também uma melhor resolução de sinais voltamétricos próximos e isto pode ser importante na análise de sulfeto e mercaptanas que apresentam sinais separados por poucos milivolts. Na voltametria clássica, em virtude da maneira pela qual o sinal é gerado, torna-se necessária uma separação de sinais da ordem de 150 mV para análises quantitativas, enquanto que na voltametria de pulso diferencial a separação requerida é consideravelmente menor, cerca de 60 mV. Outra técnica voltamétrica muito utilizada na análise de traços inclui a pré-concentração do analito no eletrodo, separando-o da matriz, e, por uma inversão no sentido de varredura dos potenciais, obtém-se o sinal do analito pré-concentrado que é dependente do tempo de pré-concentração. Esta técnica é referida na literatura como voltametria inversa [21].

A determinação de traços de vários agroquímicos, como por exemplo herbicidas, em alimentos, solos, águas naturais, e fluídos corpóreos, continua sendo importante em química analítica. Porém, apesar do fato que a maioria dos herbicidas serem redutíveis diretamente no DME, relativamente poucas determinações são encontradas na literatura recente. Alguns herbicidas substituídos da classe das s-triazinas foram determinados em concentrações da ordem de nanomolar por métodos utilizando o HMDE como eletrodo de trabalho. Emulsões de óleo-água foram usadas como meio de funcionamento satisfatórias para a determinação, por voltametria direta, de aziprotrina e desmetrina de extratos orgânicos em amostras de água. Existem relatos de determinação voltamétrica simultânea de misturas binárias de atrazina-simazina e terbutrina-prometrina. O sinal voltamétrico destas combinações mostra alta sobreposição, e por isto foram utilizadas abordagens multivariadas para calibração como regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e redes

neurais (ANNs) para determinar cada combinação nas respectivas misturas [22].

2.2 Eletrodos modificados

Devido à crescente necessidade de identificação e quantificação de analitos de forma rápida, específica e em quantidades de amostras muito pequenas, foram desenvolvidos eletrodos quimicamente modificados (EQM). Este termo foi utilizado para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas como resultado da imobilização deliberada de um agente modificador sobre a superfície de um eletrodo base (substrato) com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Comparado a eletrodos convencionais, maior controle de características do eletrodo e reatividade são alcançadas através destas modificações na superfície, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos para os vários propósitos e aplicações. Esta modificação pode ser feita em redes de microeletrodos para produzir sensores químicos específicos muito pequenos. Normalmente a camada de modificador é eletroativa, agindo como mediadora entre a solução e o eletrodo-substrato na transferência de elétrons.

Os eletrodos modificados originam freqüentemente sinais de corrente mais elevadas do que na ausência do modificador. Às vezes, ao colocar o eletrodo modificado numa solução contendo apenas o eletrólito suporte, observam-se as características das espécies imobilizadas.

O primeiro exemplo de uma modificação deliberada da superfície de um eletrodo foi feito por Lane e Hubbard que adsorveram na superfície de eletrodos de platina várias olefinas funcionalizadas, explorando a propensão de hidrocarbonetos de cadeia saturada quimiosorverem-se sobre este metal.

Este fato foi a primeira indicação da utilidade analítica de EQMs, pois demonstrou a capacidade de um grupo imobilizado complexar um íon metálico, e também a possibilidade de se direcionar a coordenação através da escolha do potencial aplicado [23, 24].

Atualmente, com o desenvolvimento de novos métodos eletroanalíticos e de novos materiais de sensores, tem sido desenvolvido um intenso trabalho de investigação da eletroquímica tanto do material do suporte usado como do agente modificador.

A escolha do material suporte, em que a superfície será modificada, é um aspecto de extrema relevância na preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais está o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, pasta de carbono, material plástico condutor e vidros condutores.

A utilização dos EQMs é uma área em franco desenvolvimento e a cada dia novos métodos de preparação são descritos. A seguir será apresentada uma abordagem geral de preparação dos métodos mais comuns.

2.2.1 Métodos de imobilização do modificador

2.2.1.1 Adsorção

Adsorção ou mais apropriadamente quimiosorção, foi o processo pioneiro e é a maneira mais simples de fixar um modificador ao substrato de eletrodo base. Este método consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo à

solução, sendo a adsorção devido a forças eletrostáticas, hidrofóbicas ou dispersivas na superfície do eletrodo. Eletrodos de carbono apresentam uma capacidade particular de quimiosorver reagentes que possuam sistemas de elétrons π estendidos, como por exemplo compostos orgânicos aromáticos. Embora simples, esta técnica apresenta a desvantagem de produzir EQMs com no máximo uma camada do modificador imobilizado, o que limita a faixa de resposta linear. Além disto, em se tratando o fenômeno de adsorção de um processo de equilíbrio, inevitavelmente ocorrerá dessorção do modificador para o meio, durante sua utilização, o que redundará em perda de reprodutibilidade, reduzindo portanto a vida útil de EQM assim preparado.

Vários eletrodos modificados por adsorção são apresentados na literatura recente, em que podemos destacar o eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de acetato de celulose contendo o polímero 2,6-diclorofenolindofenol, desenvolvido como sensor para análise de injeção em fluxo de amostras de resíduos urbanos [25]; o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de cobre para uso na determinação amperométrica de sulfito e dióxido de enxofre, baseado na oxidação electrocatalítica do analito pelo eletrodo modificado [26]; eletrodo de ouro modificado pela adsorção de dodecanotiol (98%), utilizado em medidas de impedância para análise da interação entre compostos aromáticos e a camada do tiol adsorvida [27].

2.2.1.2 Eletroadsorção

A eletroadsorção ocorre a partir da adsorção efetuada pela aplicação de um potencial ao eletrodo. A quantidade depositada é uma função do tempo de deposição, sendo possível a formação de multicamadas. Como em qualquer processo de eletrodo, o potencial aplicado ao eletrodo determina a velocidade da reação e por conseqüência a estrutura da camada adsorvida. Uma velocidade de varredura baixa significa mais tempo disponível para formar uma camada com estrutura cristalina perfeita, que seria desejável, mas a baixa velocidade da eletroadsorção muitas vezes não compensa o uso de sobrepotenciais tão baixos. A aplicação de um potencial nas condições corretas e na presença de uma molécula suscetível de polimerizar pode produzir radicais, iniciando a polimerização e a subsequente modificação do eletrodo [28].

Casella *et al.* desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo modificado por deposição eletroquímica de partículas de paládio, sendo utilizado como sensor amperométrico na determinação cromatográfica de sulfetos em soluções aquosas [4].

Eletrodos de carbono vítreo modificados pela eletroadsorção de cobre foram desenvolvidos para uso como sensor amperométrico na detecção eletroquímica de compostos de enxofre em meio alcalino [2].

Eletrodo de carbono vítreo modificado pela eletroadsorção de filme de hexacianoferrato de índio tem sido usado na determinação de NO pela oxidação eletrocatalítica do filme modificador [29].

Eletrodo de alumínio modificado com um filme de pentacionitrosilferrato de paládio eletroadsorvido na sua superfície foi

desenvolvido e suas características analisadas em detalhes por Pournaghi-Azar e Dastango [30].

Eletrodos de platina e carbono vítreo foram modificados por eletroadsorção do hexacianoferrato de cobre e cobalto, sendo que o eletrodo de carbono vítreo modificou apresentou excelentes respostas na determinação de peróxido de hidrogênio, favorecendo sua aplicação no campo de biosensores [31].

2.2.1.3 Formação de compósitos

Um compósito é uma mistura de componentes, em que o preparo de um EQM consiste simplesmente em misturar o agente modificador com o substrato do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de carbono, etc.), tais como eletrodos de pasta de carbono, de grafite-epóxi, eletrodos impressos (screen-printed) e pastilhas. Quando possível é preferencialmente utilizada uma variante do método descrito anteriormente, que consiste em misturar o carbono em pó a uma solução adequada do agente modificador. Após a evaporação do solvente as partículas de carbono ficam recobertas pelo modificador, resultando numa distribuição mais homogênea do modificador. Em ambos os casos também podem ocorrer perda gradual do modificador para a solução de medida, prejudicando a reprodutibilidade.

Wring and Hart desenvolveram eletrodos impressos de carbono, modificados com ftalocianina de cobalto para determinação de ácido ascórbico, glutatona e coenzima A em análises voltamétricas [32].

Medidas cromatográficas (HPLC), com detecção eletroquímica usando um eletrodo compósito de grafite-epóxi modificado com ftalocianina de cobalto, foram realizadas para a determinação de glutathione (GSH) em amostras de sangue humano [33].

Exemplos da confecção destes eletrodos são amplamente descritos na literatura atual, sendo que muitos deles são usados como sensores na detecção de tiocompostos, como por exemplo, eletrodos de carbono impresso modificado com ftalocianina de cobalto usados na determinação de H_2S [34] e na determinação de amostras gasosas de espécies sulfuradas [35]; o eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto usado como detector eletroquímico em cromatografia líquida para análises de cisteína em urina humana [36], como sensor amperométrico na detecção e determinação do herbicida aziprotrina [37] e como detector potenciométrico do ácido tioglicólico [38].

Eletrodos compósitos de carbono modificado, pelo processo sol-gel, com a incorporação de ftalocianina de cobalto, foram confeccionados para uso na determinação da cisteína [39] e com a incorporação de complexo de rutênio para uso como sensor amperométrico na determinação da cisteína e da glutathione [40].

Muitos sensores eletroquímicos foram desenvolvidos pela modificação do eletrodo de pasta de carbono como o com óxido de rutênio (IV) [41] e o com a incorporação de N,N' -bis(salicilideno)-1,2-fenildiaminocobalto (II) [42] para a determinação de cistina e cisteína.

Sensores para a determinação de pesticidas organofosforados e carbamatos foram desenvolvidos a partir de eletrodos impressos modificados com polianilina, 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano e azul da Prússia em amostras de sucos de uva e solução aquosa [43].

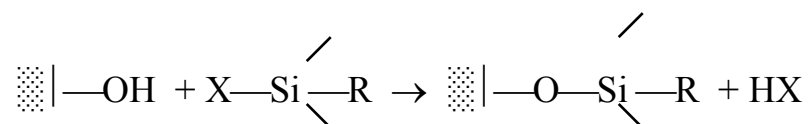
Determinação amperométrica de tiocompostos foi realizada tendo como eletrodo de trabalho um eletrodo de pasta de carbono modificado com hexacianoferrato [44].

Eletrodo impresso modificado com azul da Prússia foi desenvolvido para a detecção eletroquímica de tióis [45].

Sensores de ouro e platina modificados com azul da Prússia foram desenvolvidos para a detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio. Estes sensores foram também usados como substratos na construção de biosensores modificados com glicose oxidase imobilizada com membrana de náfon para a determinação de glicose [46].

2.2.1.4 Formação de ligação covalente

O modificador pode também ser ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. São empregadas reações de silanização, envolvendo organosilanos e óxidos presentes à superfície do eletrodo.



onde X = OR ou Cl; o grupo silano reage então com as espécies de interesse.

A maioria dos eletrodos metálicos, quando oxidados em meio ácido, são recobertos com uma camada fina de óxido, bastante reativa em relação a silanos. Portanto, um metal após ser oxidado, pode ser silanizado e posteriormente reagir com uma molécula, contendo o grupo funcional que se

queira imobilizar. O silano atuará como um tipo de ponte para fixar um grupo funcional específico à superfície do eletrodo. Superfícies de carbono, apresentam grupos óxidos funcionais tais como álcoois (fenóis), ácidos carboxílicos, cetonas (quinonas) e anidridos, resultantes da oxigenação de átomos de carbono do plano vertical, contendo ligações incompletas. Estas funções, em que as concentrações podem ser aumentadas através das reações de oxidação, são passíveis de derivatização. Portanto, a modificação de superfícies de carbono via ligação covalente do modificador, tem sido em grande parte baseadas na manipulação da reatividade destes grupos funcionais, frente a reagentes como aminas, organosilanos, cloreto de tionila e cloreto cianúrico, entre outros. Entretanto, tem sido explorada a possibilidade de modificar covalentemente superfícies de carbono livres de óxidos. Nestes casos as reações envolvem os próprios átomos de carbono do plano vertical. Tratamentos como abrasão mecânica ou fratura sob atmosfera inerte, decapagem por plasma de argônio ou termólise sob vácuo, são capazes de gerar superfícies livres de óxidos com grande reatividade frente a uma ampla variedade de reagentes [28].

Os eletrodos modificados via ligação covalente são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar. Da mesma forma que a modificação por adsorção, esta metodologia também gera coberturas com no máximo uma monocamada imobilizada.

Um biosensor amperométrico para a detecção de praguicidas organofosforados e carbamatos foi construído a partir de um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto em que a enzima colinesterase foi imobilizada via ligação covalente cruzada [47].

Um biosensor para a determinação de glicose foi construído com um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de azul da prússia e polipirrol ligado via ligação covalente com a enzima glicose oxidase [48].

Ricci *et al.* [49] desenvolveram em um sensor para a detecção de glicose pela imobilização da glicose oxidase via ligação covalente usando glutaraldeído e náfion num eletrodo de carbono impresso modificado com azul da Prússia.

Delvaux e Demoustier-Champagne [50] mostraram a possibilidade de confecção de um biosensor amperométrico de alta sensibilidade para a determinação de glicose, fazendo o uso da associação de métodos de modificação da superfície do eletrodo, com a imobilização da enzima glicose oxidase via ligação covalente.

2.2.1.5 Recobrimento com membranas poliméricas

Outra técnica bastante atraente para a preparação de eletrodos modificados é o recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos, que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse. Ao contrário da modificação por adsorção ou por formação de ligação covalente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas (1 a 2000) da espécie ativa na superfície modificada, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica. Dependendo da aplicação pode ser escolhido um polímero eletroativo, quimicamente ativo, ou inerte. Os filmes eletroativos se subdividem em duas categorias principais, dependendo de como o centro redox é imobilizado: polímeros redox, se o centro redox é parte do esqueleto polimérico; e

polímeros de troca iônica, se o componente redoxiativo é um contra-íon de um filme poliônico como polivinilpiridina ou náfion.

A cobertura polimérica pode ser obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados, ou através de polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. Neste último caso, o recobrimento polimérico pode ser obtido via eletropolimerização ou por meio de métodos não eletroquímicos como por exemplo: polimerização ativada por plasma, foto-induzida por UV ou por polimerização de organosilanos.

Eletrodo de carbono vítreo modificado pela eletropolimerização de tetraminofalocianina de cobalto foi desenvolvido e estudado por Wu D. M. *et al.* [51].

Eletrodo de ouro foi modificado pela copolimerização de vinilferroceno e 2(metiltio-etil) metacrilato e a superfície resultante foi investigada por voltametria cíclica [52].

As melhorias da seletividade e sensibilidade em função das modificações feitas nas superfícies de eletrodos foram investigadas por vários pesquisadores, inclusive muitos brasileiros. Delbem e outros [53] descreveram a descoberta catalítica de NADH usando eletrodo de pasta de carbono modificado por eletropolimerização de 3,4-bis-hidroxibenzaldeído. Kominky e Bertotti [54] desenvolveram um sensor de amperométrico, pela deposição eletroquímica de uma camada de óxido de molibdênio, para a determinação de alguns compostos inorgânicos. Sotomayor e outros [55] estudaram a construção e aplicação de um sensor de amperométrico para dopamina, usando eletrodo de carbono vítreo modificado com membrana de Nafion e dopado com cloreto de 2-2 biperidil de cobre (II). Castro *et al.* [56] apresentaram um eletrodo modificado combinando xerogel de pentóxido de vanádio e um surfactante catiônico para detectar ânions, como

pentacianonitrosilferrato (II) e hexacianoferrato (III). Filmes finos de materiais como prussiato formam superfícies coloridas e apresentam propriedades interessantes. Mattos e Gorton mostraram que biosensores de glicose podem ser construídos com filmes de prussiatos com superfícies azuis e excelente desempenho [57].

2.3 Determinação e especificação de compostos sulfurados

A determinação de compostos que contenham enxofre nas suas estruturas moleculares, presentes nos diversos ambientes como na água, no solo, na atmosfera, nos alimentos e outros materiais, se faz necessário em virtude do alto grau de toxicidade de muitos compostos sulfurados.

O controle dos níveis residuais de herbicidas, dentre eles os tiotriazínicos e tiolcarbâmicos, nas mais variadas amostras, a fim de se evitar a produção de efeitos tóxicos na população exposta, pode ser realizado através da execução de análises por diversos métodos analíticos. Dentre os métodos analíticos conhecidos encontram larga aplicação os métodos cromatográficos, voltamétricos e espectrofotométricos. Um rápido avanço nas metodologias vem sendo observado nos últimos anos em resposta às necessidades de sensibilidade, especificidade, rapidez e eficiência, exigidas pelos órgãos regulamentadores legais e de pesquisa, que determinam os limites de tolerância para tais resíduos [58].

Existem na literatura trabalhos de determinação de sulfetos e alquiltióis, principalmente em água. Como exemplo, podemos citar os métodos ópticos de análise [13, 59], os eletroquímicos [60-62] e os métodos que envolvem separações cromatográficas [59, 63, 64].

Com relação aos métodos ópticos de análise, o chamado método do azul de metileno (MB) parece ser o mais utilizado na determinação de sulfetos. A partir deste método, detalhado por Gustafsson [65], os sulfetos em meio ácido são convertidos a ácido sulfídrico que reage com uma amina produzindo uma espécie estável, conhecida como azul de metileno, que pode ser determinada espectrofotometricamente na região do visível. Ainda, alquiltióis foram determinados, através de medidas espectrofotométricas, após derivatização com o reagente Ellman (ácido 5,5',ditiobis 2-nitrobenzóico) [13]. Com este reagente o alquiltiol forma um complexo derivatizado, de coloração amarela, detectado espectrofotometricamente.

Dentre os métodos mais comuns de análise de pesticidas encontram-se os métodos espectrofotométricos, na região do UV-Visível ou infravermelho, que se caracterizam pela boa sensibilidade e razoável seletividade, propriedades necessárias para determinações de pequenas quantidades de analitos [66].

Outros procedimentos incluem também a derivatização de alquiltióis com análise por fluorescência, utilizando reagentes como o-ftaldeído [67], monobromobimana [68], maleimides [69], benzofuranas halogenadas [70, 71] ou 7-fluorbenzo-2-oxa-1,3-diazol-4-sulfonato de amônio [72, 73]. A derivatização com este último reagente foi também aplicada para a detecção de cistina [74]. Todas estas reações de derivatização ocorrem com a formação de um complexo fluorescente, entre alquiltióis e reagentes, permitindo a detecção com um detector de fluorescência.

Para determinações de pequenas quantidades de resíduos de determinados pesticidas, tem-se também como alternativa o uso da espectroscopia de fluorescência [75-77], que é uma técnica de alta sensibilidade. A fluorescência é usada como uma ferramenta analítica em

compostos fluorescentes ou que possam ser convertidos a compostos fluorescentes.

Alquiltióis foram detectados e quantificados em amostras de sangue de ratos através de métodos cromatográficos. Mardini *et al.* [63], determinaram metanotiol, etanotiol e dimetilssulfeto, através de cromatografia gasosa com detector específico de enxofre e detector de ionização de chama, onde o uso de detector específico apresentou maior sensibilidade e a vantagem de não sofrer interferências de outros compostos voláteis presentes. Cromatografia gasosa (GC) é utilizada para determinar traços de alquiltióis [63, 64]. Contudo, dificuldades consideráveis são encontradas em analisar amostras com alquiltióis em concentrações extremamente baixas devido a reatividade e absorção em superfícies sólidas. Traços de alquiltióis frequentemente se dissipam durante as análises por GC [59].

Inicialmente, a determinação de herbicidas tiotriazínicos e tiolcarbâmicos era realizada através de métodos colorimétricos ou por Cromatografia em Camada Delgada. No entanto, atualmente, a Cromatografia Gasosa (CG) demonstra ser uma técnica muito utilizada na quantificação destas espécies, devido à elevada sensibilidade obtida a partir de sistemas de detecção do tipo nitrogênio-fósforo (NPD) e captura de elétrons (ECD), bem como da seletividade para a identificação e quantificação dos herbicidas quando acoplado a um espectrômetro de massas (MS) [78].

Hernandez *et al.*, [79], determinaram herbicidas em amostras de água e solo, dentre os quais, a atrazina, simazina, terbumeton, terbutilazina, terbutrina e molinato, utilizando técnicas analíticas hífenadas, como a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/MS). A metodologia descrita mostrou-se eficiente, com resposta linear para concentrações entre 0,10 e 10,00 ng/mL, sendo utilizada para a determinação

dos herbicidas em águas de superfície e solos com baixos teores de matéria orgânica. A mesma técnica analítica foi utilizada por Zambonin e Palmisano [80] para a determinação dos herbicidas *s*-triazínicos ametrina, prometrina, terbutrina, propazina, terbutilazina e sebutilazina, em amostras de solo com teor de matéria orgânica entre 0,19 e 0,42%. A quantificação, após separação cromatográfica, com limite de detecção de 1 ng/mL foi obtida utilizando-se como fase estacionária uma coluna capilar do tipo Supelco SPB-5 e como fase móvel uma fluxo de gás hélio.

Mendas e colaboradores [81] determinaram os herbicidas atrazina, simazina, ametrina e prometrina em fluidos biológicos, utilizando medidas cromatográficas. A quantificação, por Cromatografia Gasosa, foi realizada após etapa de *clean up* em coluna de poliestireno divinilbenzeno, com separação em coluna capilar do tipo SPB-5 com detectores termiônicos e de captura de elétrons.

O tiolcarbamato trialato é aplicado em doses bastante elevadas na agricultura, sendo, deste modo, recomendado o controle do residual do herbicida em solos. Assim, Bernall *et al.* [82] desenvolveram uma metodologia para a quantificação do trialato residual em amostras de solo, após extração por fluido supercrítico. A quantificação do trialato nos extratos foi realizada por CG com detector de emissão atômica e coluna capilar HP-5, com resposta linear em concentrações de 0,2 a 10 mg/L.

Uma metodologia para a determinação multiresíduo de amostras de solo para 21 herbicidas, contendo nitrogênio em sua estrutura molecular, , foi desenvolvida por Sánchez-Brunete *et al.* [83]. Dentre as classes de herbicidas avaliadas são citadas as triazinas, uracilas, tiolcarbamatos, nitroanilinas, cloroacetamidas e axodiazonas. Segundo os autores, a extração dos herbicidas foi realizada por sonicação das amostras de solo colocadas em colunas

estreitas, usando um pequeno volume de acetato de etila. Após, os resíduos foram determinados por Cromatografia Gasosa com detector de nitrogênio-fósforo, utilizando coluna capilar HP-1. A metodologia desenvolvida apresentou limites de detecção diferenciados, permanecendo em uma faixa de 0,001 a 0,02 µg/g.

Medidas de alquiltióis em misturas e sangue, também foram realizadas por eletroforese capilar com detectores ultravioleta e de fluorescência. Ling & Baeyens [84] determinaram alquiltióis baseados nas reações estequiométricas destes com derivatizantes e, depois, devido às diferentes mobilidades dos derivatizados com carga, foram separados e quantificados em um sistema de eletroforese capilar.

A eletroforese capilar (EC), baseada na migração diferenciada de íons presentes em solução sob influência de um campo elétrico [85], é uma técnica analítica que também encontra aplicação na determinação de herbicidas residuais em matrizes ambientais, entre eles os tiotriazínicos e tiolcarbâmicos, devido a sua simplicidade analítica e elevada eficiência de separação. Entretanto, limites de detecção inadequados são fatores limitantes desta técnica [86].

Turner *et al.* [60], analisando soluções de sulfeto, mostraram que para baixas concentrações a reação no eletrodo pode ser tratada como um processo reversível, envolvendo a oxidação do mercúrio com formação imediata de sulfeto de mercúrio insolúvel, gerando uma onda polarográfica cuja corrente limite é proporcional à concentração da espécie envolvida.

Nascimento *et al.* [87] observaram que amostras com baixos teores de sulfeto (< 16 mg/L) apresentam um sinal polarográfico bem definido, cuja intensidade é proporcional à concentração de íons sulfetos presentes na célula polarográfica. Em amostras com concentrações acima de 16 mg/L observa-se

o aparecimento de um segundo sinal, mais arredondado, sugerindo que com o aumento da concentração de sulfeto torna-se mais difícil a reversibilidade do processo.

Canterford [61] investigou detalhadamente a aplicação da técnica polarográfica na determinação direta do íon sulfeto em soluções aquosas. Em seu trabalho observou a interferência do ânion cianeto (CN^-) em medidas polarográficas e a inviabilidade de determinação do sulfeto em concentrações abaixo de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, na presença de muitas espécies eletroativas que podem originar ondas que se sobrepõem.

Renard *et al.* [62] determinaram compostos sulfurados em amostras de licores através de análises polarográficas. Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios quando comparados a outros métodos potenciométricos e volumétricos, viabilizando o método para a determinação de sulfetos, polissulfetos, mercaptanas, tiosulfatos e sulfitos em licores.

A oxidação eletroquímica de uma série de alquiltióis na superfície de um eletrodo de óxido de níquel foi investigada com um sistema de injeção em fluxo (FIA) [88]. Em princípio, esta determinação é baseada em processos eletroquímicos reversíveis de três elétrons, onde o íon tiolato, inicialmente formado em soluções alcalinas, reage com a espécie de maior estado de oxidação na superfície hidratada do eletrodo para formar o radical tiol. A rápida dimerização dos radicais formados leva a dissulfetos. Este trabalho descreve a amperometria anódica em eletrodo de óxido de níquel para alquiltióis de dois, três e quatro carbonos. Amostras tamponadas em pH 3,0 são usadas para proteger os alquiltióis da oxidação do ar e uma solução de hidróxido de sódio é utilizada como eletrólito. Resultados referentes ao etanotiol foram comparados com o etanol. Altura de pico cerca de seis vezes maior que a do etanol indica que a oxidação dos alquiltióis é mais intensa.

Nascimento [87] *et al.* determinaram sulfeto e metanotiol em soluções de nutrição parenteral através do uso da difusão gasosa associada a um sistema em fluxo e determinação polarográfica. O limite de detecção obtido para esta técnica desenvolvida foi de 100 µg/L para sulfeto e 40 mg/L para metanotiol.

O controle do residual dos herbicidas tiotriazínicos ametrina, desmetrina, prometrina e terbutrina, bem como dos herbicidas tiolcarbâmicos, como o molinato, dialato, trialato e butilato, vem sendo realizado por metodologias que compreendem os métodos espectrofotométricos [89, 90], a cromatografia gasosa [78, 80, 91,92] e a cromatografia líquida [93- 99].

Da mesma forma, medidas polarográficas também são utilizadas na quantificação de herbicidas tiotriazínicos e tiolcarbâmicos, uma vez que moléculas contendo um ou mais grupos tiólicos originam, em medidas voltamétricas com o eletrodo de mercúrio, ondas catódicas a partir da formação de um composto pouco solúvel com o eletrodo [20].

Outros procedimentos analíticos largamente empregados incluem os métodos voltamétricos. Os herbicidas tiotriazínicos e tiolcarbâmicos são efetivamente utilizados no controle de ervas daninhas na agricultura, devido à ação de inibição na fotossíntese das ervas, resultante das reações de transferência de elétrons dos herbicidas. Esta propriedade de participação em reações redox pode ser usada para fins analíticos [100]. Compostos orgânicos, como as tiotriazinas, têm grupos eletrorredutíveis em sua composição, o que permite sua análise por voltametria em potenciais em torno de -1000 mV [100-103]. Os métodos voltamétricos mais sensíveis são a voltametria de pulso diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (VOQ), capazes de determinar concentrações na faixa de µg/L. Para melhorar a sensibilidade pode-se combinar estas técnicas com a pré-concentração, na superfície do

eletrodo, para o composto a ser determinado, como no caso da voltametria adsortiva de redissolução catódica (VARC).

Muitos trabalhos envolvendo os métodos eletroquímicos são citados na literatura, como por exemplo o desenvolvido por Szezepaniak *et al.* [104] em que propuseram um método para a determinação de prometrina em amostras de solo e água. As amostras foram analisadas em célula polarográfica com eletrodo de mercúrio no modo HMDE, após pré-concentração em potencial de $-0,50$ V. A resposta voltamétrica foi avaliada na presença de vários eletrólitos suporte como tampão acetato, KCl, HCl e HClO₄, onde o uso de solução de HClO₄ 0,10 mol/L originou melhores resultados em relação à corrente residual, formação do sinal polarográfico de redução e reprodutibilidade.

A determinação de três herbicidas triazínicos, dentre eles a tiotriazina ametrina, utilizando medidas polarográficas obtidas a partir de um eletrodo de mercúrio gotejante (DME) com solução de H₃PO₄ 0,1 mol/L como eletrólito suporte, foi estudada por Ignjatovic *et al.* [105]. Segundo os autores, em meio fracamente ácido (pH 5) observa-se a formação de um pico resultante da redução da ametrina em potencial de meia-onda de -1.170 V e, em condições mais extremas de pH (2,0), um decréscimo no sinal polarográfico é observado, sendo, possivelmente, associado à reação de hidrólise do herbicida nestas condições.

Os imunoenaios (ELISA) vêm encontrando aplicação no controle dos residuais de herbicidas, uma vez que elevados níveis de especificidade são obtidos e um grande número de amostras pode ser analisado em um curto período de tempo. A análise é baseada na combinação específica de anticorpos e antígenos (analito) utilizada especificamente para a detecção de quantidades muito pequenas de herbicidas [106]. Herbicidas tiotriazínicos, como ametrina,

prometrina e terbutrina, foram determinados através dos ensaios ELISA e comparados com amostras analisadas por CG/MS [107]. A correlação observada entre os métodos ELISA e CG/MS foi de 0,99 e a reatividade obtida para o imunoenensaio foi suficiente para uma resposta semiquantitativa dos herbicidas tiotriazínicos em concentrações na faixa de 0,2 a 2,0 µg/L.

Bruun *et al.* [108], utilizando procedimentos ELISA, desenvolveram um método de elevada sensibilidade para a quantificação dos herbicidas ametrina, desmetrina, prometrina, terbutrina e seus subprodutos hidroxilados de degradação, em águas de chuva e potável, com limites de detecção inferiores a 0,01 µg/L. A resposta analítica foi obtida pela combinação dos herbicidas tiotriazínicos com o anticorpo monoclonal comercial HYB 283-2 com desenvolvimento de coloração, após adição de 50 µL de H₂SO₄ 0,50 mol/L e subsequente leitura de absorção de radiação eletromagnética, em comprimento de onda de 450 nm.

2.4 Herbicidas

Pesticidas ou praguicidas são substâncias químicas, orgânicas ou inorgânicas, utilizadas no combate de pragas (animais ou vegetais), indesejáveis na agricultura, como insetos, ácaros, roedores, caracóis, fungos, plantas invasoras, entre outros, sendo também usados como agentes desfoliantes, dessecantes, redutores de densidade e para evitar a queda e/ou deterioração de frutas [109, 110].

A toxicidade relativa dos pesticidas (DL50) também é um fator importante de classificação. É denominada de DL50 a dose letal média, que corresponde à quantidade de pesticida capaz de causar a morte de 50% dos

indivíduos que participam de um ensaio de toxicidade. Deste modo, os pesticidas podem ser supertóxicos ($DL_{50} < 5$ mg/kg), extremamente tóxicos (DL_{50} 5-50 mg/kg), muito tóxicos (DL_{50} 50-500 mg/kg), moderadamente tóxicos (DL_{50} 500-5000 mg/kg), ligeiramente tóxicos (DL_{50} 5-15 g/kg) e praticamente não tóxicos ($DL_{50} > 15$ g/kg) [111].

Os pesticidas são agrupados de acordo com a sua atividade biológica em inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, desfoliantes, miticidas, roenticidas e anticriptogâmicos. Dentre estes, os que compõem as maiores categorias são os inseticidas, os fungicidas e os herbicidas [109, 111], sendo os herbicidas amplamente utilizados no controle e combate às ervas daninhas, representando uma opção bastante eficiente para o controle de propagação das invasoras, principalmente em grandes plantações, nas quais outros métodos, como a capina, são inviáveis, devido à grande extensão das lavouras [112].

O uso crescente de compostos herbicidas tem razões econômicas, técnicas e sociais, uma vez que a mão-de-obra para o controle mecânico de ervas daninhas tornou-se escassa e dispendiosa. Além disso, mudanças econômicas e tecnológicas na produção agrícola, associadas à necessidade de produção de mais alimentos por unidade de terra cultivada, exigem práticas mais eficientes, as quais somente os herbicidas podem fornecer [113].

A principal fonte humana de alimentos é a vegetal. Os vegetais competem com aproximadamente 30.000 espécies de ervas daninhas no mundo todo, com cerca de 1.800 delas causando sérias perdas econômicas [114]. Esta competição contribui para uma redução de cerca de 10% nas colheitas mundiais, de um total de 35% de perdas, causadas por pragas em geral [113]. As ervas daninhas privam as plantações de umidade e nutrientes do solo, impedem a incidência direta de luz solar reduzindo assim seu

crescimento e contaminam grãos das safras com sementes quase sempre tóxicas ao homem e aos animais [114].

Segundo Spadotto [115], o consumo de herbicidas no Brasil é bastante expressivo, representado pela utilização de cerca de 174 mil toneladas de produtos formulados (comerciais) no ano de 2000. O consumo destes produtos difere nas várias regiões do país, onde se misturam atividades agrícolas intensivas e tradicionais, sendo mais elevado nas regiões Sul (cerca de 39%), Centro-Oeste (em torno de 30%) e Sudeste (cerca de 23%). As culturas responsáveis por este elevado consumo são principalmente soja, cana-de-açúcar, milho e arroz [116]. Ainda segundo levantamento realizado por Spadotto [115], merecem destaque quanto à utilização de herbicidas os estados do Paraná (18,5%), Rio Grande do Sul (16,8%), São Paulo (14,1%), Mato Grosso (12,7%), Goiás (10,1%), Minas Gerais (7,4%) e Mato Grosso do Sul (7,0%).

2.4.1 Herbicidas triazínicos

Os herbicidas triazínicos são compostos químicos com a estrutura fundamental da *s*-triazina, uma vez que dentre todas as formas possíveis de triazinas somente os derivados simétricos (posições 1, 3, 5 dos átomos de nitrogênio) têm alcançado uma grande extensão por suas propriedades herbicidas [110, 117].

As *s*-triazinas são divididas em três grupos perfeitamente característicos: clorotriazinas, metoxitriazinas e metiltiotriazinas [118], conforme está apresentado na Figura 01.

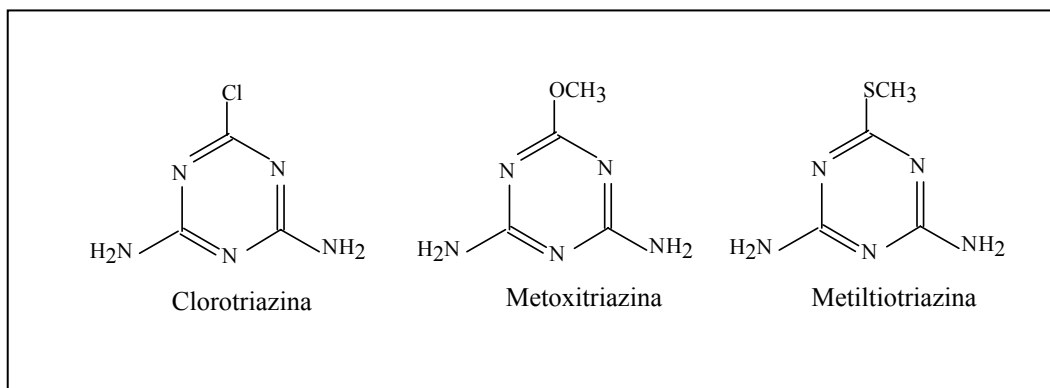


Figura 01. Estrutura química dos grupos das *s*-triazinas.

As clorotriazinas, também denominadas de triazinas de 1^a geração, representadas pela atrazina, simazina, cianazina, propazina, terbutilazina, entre outras, são sintetizadas a partir da substituição de dois átomos de cloro do cloreto cianúrico (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) por radicais alquilamino. Por sua vez, as metoxitriazinas e as metiltiotriazinas, também denominadas de triazinas de 2^a geração, são obtidas pela introdução dos radicais metoxila e tiometila, respectivamente, como um terceiro substituinte. Prometrona, terbumetona, simetona, atratona, ametrina, prometrina, desmetrina, simetrina e terbutrina são alguns representantes das triazinas de 2^a geração.

Os herbicidas 1,3,5-triazínicos são absorvidos tanto pela via respiratória, como pelo trato gastrointestinal e pela via dérmica.

Por outro lado, os herbicidas triazínicos apresentam baixa toxicidade aguda. O fígado constitui o órgão alvo na ação tóxica destes herbicidas durante exposições elevadas. Nos estudos de toxicidade realizados com a simazina, observou-se que em carneiros submetidos a doses diárias de 1,4 a 6 mg/kg ocorre o hipotiroidismo e, com doses mais elevadas (6 a 25 mg/kg), há a ocorrência de alterações distróficas e necróticas no epitélio germinal, danos hepáticos e cerebrais [110].

A ação principal dos herbicidas *s*-triazínicos ocorre através das raízes, ou seja, como herbicidas residuais. No entanto, muitos destes herbicidas agem também por contato e são absorvidos através da folhas. Seus efeitos se traduzem em clorose, secamento das pontas, decaimento e morte da erva daninha.

Estes herbicidas *s*-triazínicos são utilizados em aplicações pré e pós-emergência, nas culturas de milho, sorgo, café, soja, cana-de-açúcar, arroz, entre outras. A atrazina é também utilizada no controle de plantas daninhas em lagos e a prometrina nas plantações de alho, cebola, salsão, cenoura e ervilha [110].

2.4.1.1 Herbicidas da classe das tiotriazinas

A estrutura dos herbicidas metiltiotriazínicos ou tiotriazínicos é baseada em núcleos simétricos de triazinas com o grupamento amino alquil substituído nas posições 4 e 6 e ainda, grupo metiltio na posição 2. Estes compostos recebem a terminação etrin(a) [119], como os produtos ametrina, desmetrina, prometrina, terbutrina e simetrina, sendo obtidos a partir da estrutura básica 2-metiltio-4,6-bis(etilamino)-1, 3, 5 triazina [120]. A Figura 02 ilustra a estrutura das tiotriazinas ametrina, desmetrina, prometrina e terbutrina.

As tiotriazinas são herbicidas sólidos, com pureza superior a 80% do princípio ativo, que em solução aquosa apresentam uma solubilidade que varia na faixa de 5 a 600 mg/L. A desmetrina é a mais solúvel com 580 mg/L, em seguida a ametrina com solubilidade de até 200 mg/L, a prometrina com 33 mg/L e por fim a terbutrina com 22 mg/L [121].

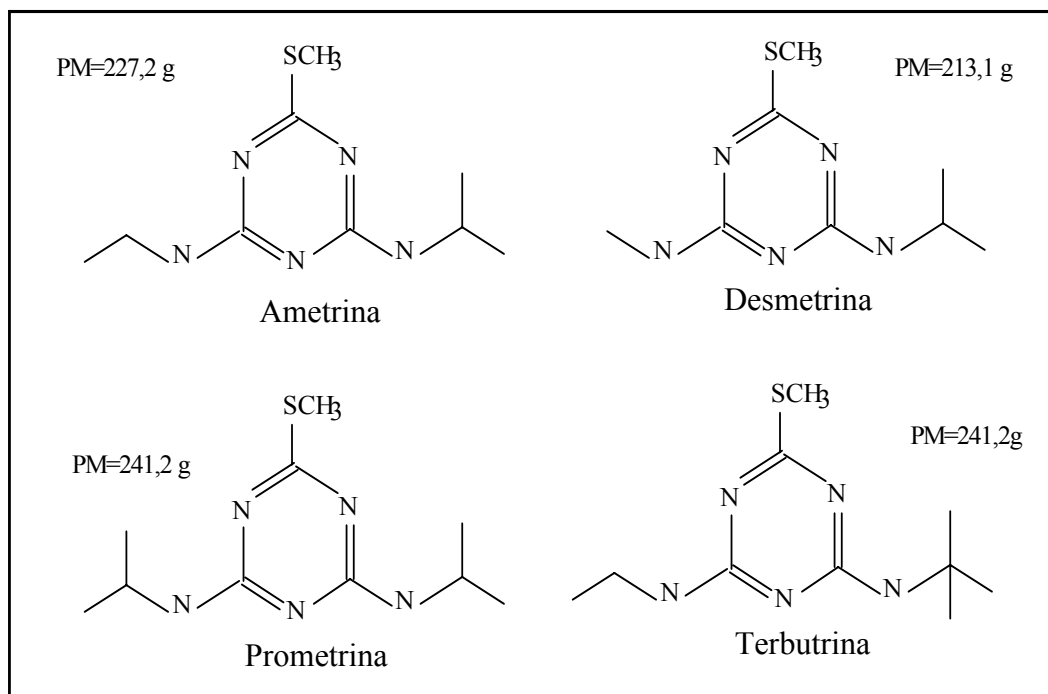


Figura 02. Estrutura molecular dos herbicidas ametrina, desmetrina, prometrina e terbutrina.

Os herbicidas tiotriazínicos são considerados moderadamente tóxicos, com DL50 oral de 500 a 5000 mg/kg, com aplicação como pré e pós-emergentes, de acordo com a necessidade para o controle de ervas daninhas. Este fato, faz com que os níveis de tolerância destes herbicidas, no meio ambiente, atinjam seu limite com maior rapidez sendo, por isso, necessário observar alguns fatores antes da aplicação, como prever a provável tolerância de cada planta frente aos herbicidas e não simplesmente aplicá-los por área plantada [120].

2.4.2 Herbicidas tiolcarbâmicos

Os tiolcarbamatos são sais ou ésteres do ácido tiolcarbâmico, H_2NCOSH , no qual, em lugar de um grupamento hidroxila, há um grupo tiólico, SH. São formados através da substituição do hidrogênio tiólico e de hidrogênios amínicos do ácido por átomos, grupos ou radicais.

Estes compostos recebem a terminação “ato” como os produtos molinato, dialato, trialato e butilato, caracterizados pela substituição dos hidrogênios amínicos por radicais alquilas. A Figura 03 ilustra a estrutura destes tiolcarbamatos.

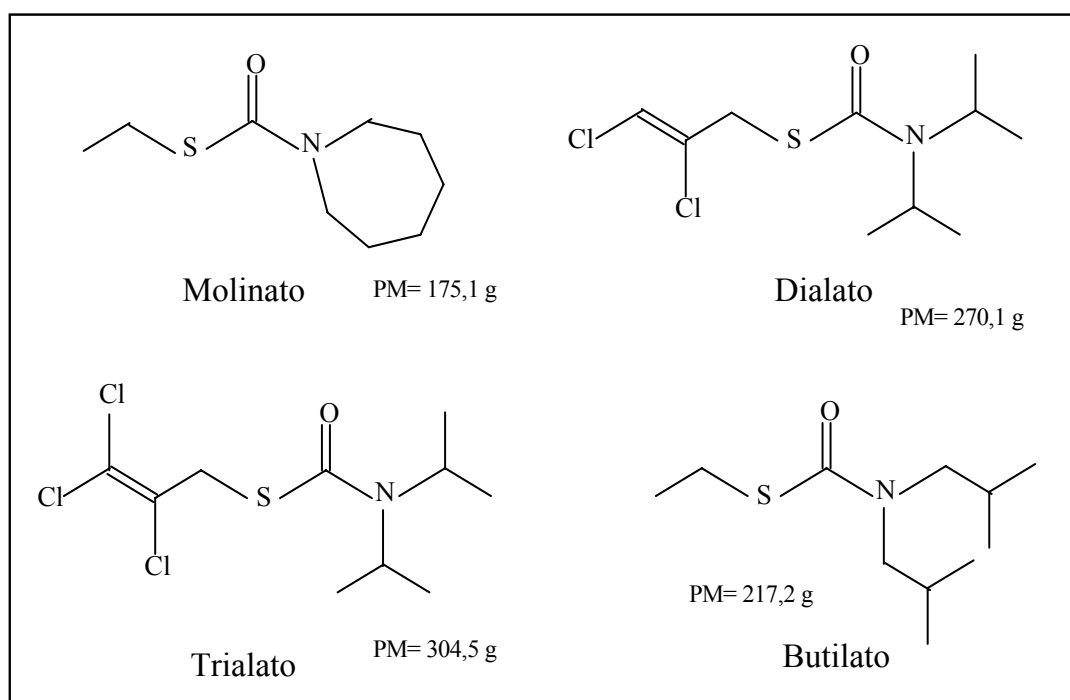


Figura 03. Estrutura molecular dos herbicidas molinato, dialato, trialato e butilato.

Os tiolcarbamatos são herbicidas líquidos que, em solução aquosa, apresentam uma solubilidade que varia na faixa de 4 a 800 mg/L. Os compostos molinato e butilato apresentam um maior grau de solubilidade, respectivamente de 800 mg/L e 300 mg/L, enquanto os compostos dialato e trialato são menos solúveis, apresentando coeficientes de solubilidade de 40 mg/L e 4 mg/L, respectivamente [113,117,121].

Os herbicidas tiolcarbâmicos são empregados em pré-plantio, pré e pós-emergência, no combate as diversas variedades de capim nas culturas de arroz, atuando principalmente como herbicidas residuais, pois sua ação preponderante se dá através das raízes [113,117].

2.4.3 Herbicidas e o meio ambiente

O uso de herbicidas na agricultura moderna, ao mesmo tempo em que traz inegáveis benefícios, acarreta uma série de impactos negativos ao meio ambiente. Grande parte desses compostos entra em contato com o solo, seja por aplicação direta, seja pelos processos de deriva durante a aplicação sobre as plantas no solo após a sua morte [122].

A interação de um herbicida com o ambiente começa no momento de sua aplicação e termina com sua dissipação final em subprodutos. Sua destruição é essencial para o uso contínuo, uma vez que sem um mecanismo de dissipação, os produtos se acumulariam a níveis tóxicos para a maioria dos organismos [123]. Os processos de dissipação, relacionados com a persistência de uma herbicida no solo, estão relacionados com os processos de evaporação, lixiviação, escoamento superficial, absorção por plantas, e também, da taxa de degradação. A degradação pode ser química, física ou

biológica e pode resultar na mineralização total do pesticida ou na sua conversão em metabólitos [124].

Os compostos *s*-triazínicos são polares, fracamente alcalinos e a sua estabilidade é explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. A biodisponibilidade das *s*-triazinas no solo é governada, essencialmente, pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsortiva desses compostos no sistema coloidal do solo, enquanto a bioatividade, movimento e persistência de herbicidas em solos, depende em grande parte da interação da molécula herbicida com complexos de adsorção do solo. A adsorção reduz a concentração desses compostos na fração solubilizada de solo, diminuindo seu poder de ação. O resultado é observado pelo decréscimo da biodisponibilidade, na aceleração da velocidade de degradação química ou biológica, ou simplesmente, num retardamento do movimento de lixiviação [122].

Deste modo, se a substância for volátil ou quimicamente instável e solúvel em água, é improvável a sua persistência por muito tempo, apesar de que a extensão da persistência é consideravelmente influenciada pela temperatura, pelo tipo e microbiologia do solo. Materiais voláteis têm meias-vidas relativamente pequenas em alguns solos porque podem ser facilmente expulsos para a superfície e eliminados por evaporação e também por fotodecomposição, enquanto que materiais de baixa volatilidade podem se manter estáveis no solo por meses ou anos, dependendo da sua concentração [122]. A baixa degradação, no meio ambiente, observada para os herbicidas tiotriazínicos deve-se, possivelmente, ao fato destas substâncias terem vários grupos estruturais na molécula, exigindo diferentes enzimas catabólicas que não são usualmente encontradas em organismos de metabolismo simples [125].

Ainda, de acordo com Molin e Khan [126], a prometrina, um dos herbicidas tiotriazínicos, é metabolizada por reações de oxidação do grupo metiltio e/ou por desalquilação dos grupos isopropilaminos. A Figura 04 apresenta as possíveis reações de degradação do herbicida prometrina.

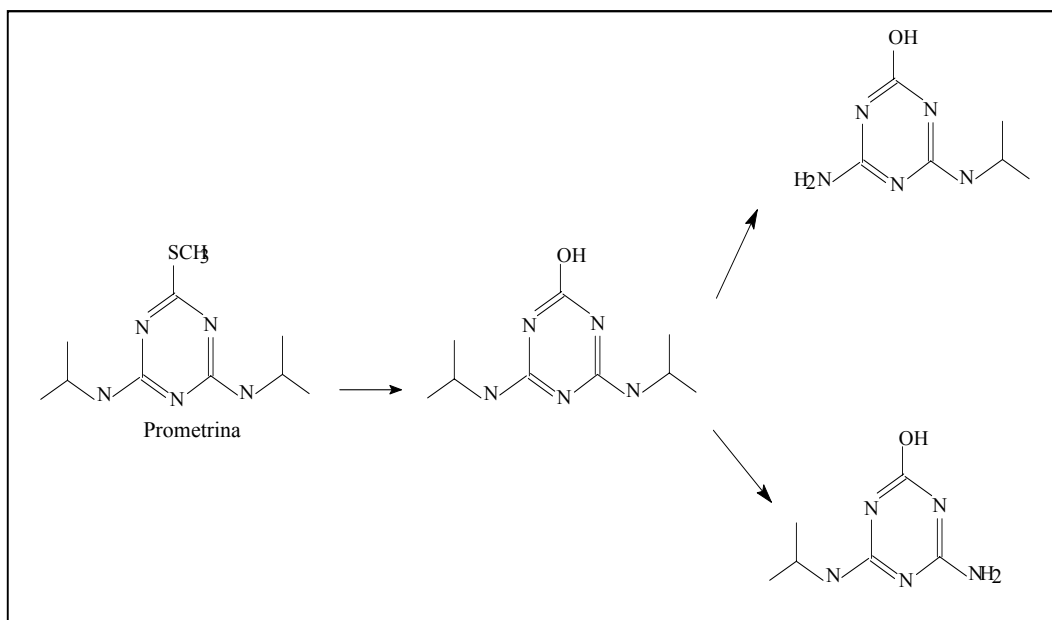


Figura 04. Reações de degradação do herbicida prometrina.

A maioria dos compostos orgânicos xenobióticos, como os pesticidas, não se perpetuam no meio ambiente, pois, além de estarem sujeitos as condições ambientais, podem sofrer a ação dos microorganismos, presentes naturalmente no solo, através das reações de biodegradação [127]. Entre os herbicidas rapidamente degradáveis devido à ação de microorganismos, encontram-se os tiolcarbâmicos, com presença de cloro em sua estrutura molecular, como o dialato e o trialato [128]. Os compostos orgânicos, como o dialato e o trialato sofrem reações de conjugação com substratos endógenos, especialmente com a glutatona, formando ácido mercaptúrico e ácido

sulfônico, sendo que apenas uma pequena quantidade, dependente da quantidade de glutatona, pode ser transformada em 2-cloroacroleína [110]. A Figura 05 apresenta a possível biodegradação do herbicida dialato.

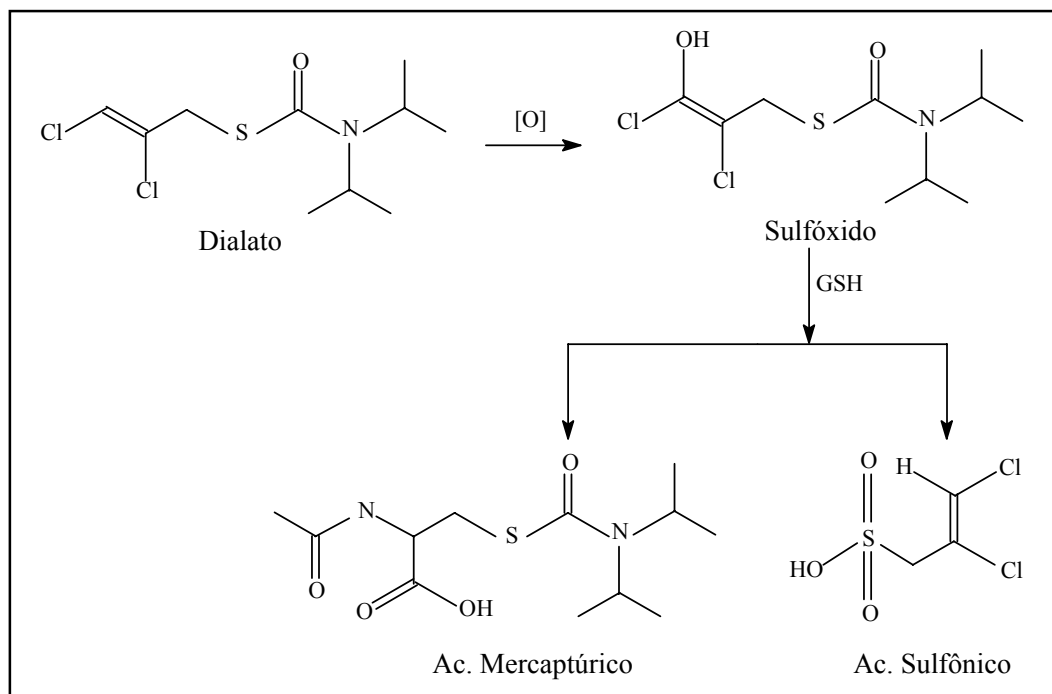


Figura 05. Biodegração do herbicida dialato.

2.5 Fungicidas etilenobisditiocarbâmicos

Os etilenobisditiocarbamatos (EBDCs) são fungicidas amplamente usados no combate a certos fungos fitopatogênicos, sendo empregados no cultivo de vários produtos agrícolas. Estes fungicidas podem se decompor de diferentes maneiras, mas a principal rota no meio ambiente é via hidrólise. Dentre os compostos formados a partir dos EBDCs, a etilenotiouréia (ETU)

merece especial atenção devido às suas propriedades mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas.

A solubilidade da ETU em água é relativamente alta, indicando que este produto não deve permanecer acumulado nos vegetais podendo ser potencialmente um contaminante de águas subterrâneas, rios e açudes.

Dos inúmeros tipos de agrotóxicos disponíveis, os fungicidas da classe dos EBDCs são muito importantes, pois através de sua decomposição vão originar a ETU, que é altamente tóxica e é solúvel em água, podendo atingir os mananciais de água potável com relativa facilidade. Além disso, os EBDCs têm uma utilização expressiva nas mais variadas culturas.

Os EBDCs disponíveis no mercado são derivados do ácido ditiocarbâmico, que não ocorre no estado livre, mas pode ser sintetizado a partir da reação de etilenodiamina com dissulfeto de carbono na presença de solução alcalina do metal desejado [129]. Estes derivados metálicos dos EBDCs são fungicidas empregados no cultivo de vários produtos agrícolas como maçã, batata, tomate, alface, pepino, e outros. Eles também são usados em outros setores, tais como produção de plantas ornamentais, cereais, vinho, fumo e madeira contra fungos parasitas específicos [130, 131].

Na Figura 06 pode-se observar a estrutura dos derivados metálicos dos EBDCs, que são conhecidos comercialmente como Nabam, Maneb, Zineb e Mancozeb, onde a principal variação que se observa na estrutura química é o átomo metálico ligado à parte orgânica.

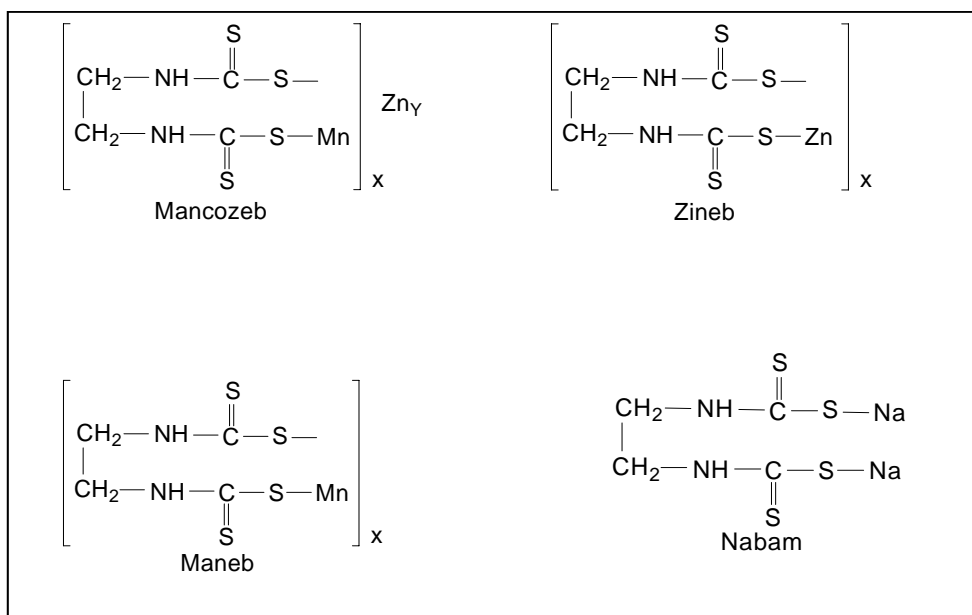


Figura 06. Estrutura dos etilenobisditocarbamatos metálicos.

A variação do átomo metálico permite alcançar algumas propriedades desejáveis do fungicida .

Apesar dos EBDCs serem conhecidos por apresentarem uma baixa toxicidade aguda em seres humanos e em animais, o uso crônico destes fungicidas causam danos com efeitos neurocomportamentais, incluindo ataxia e paralisia parcial do corpo [132]. Além disso, o uso e o manuseio desta classe de fungicidas merece um cuidado especial pois alguns produtos de degradação sempre o acompanham. Dentre estes produtos, a ETU é um dos mais importantes devido a sua persistência no meio ambiente e as suas propriedades mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas. Além disso, a ETU é o produto de degradação dos EBDCs que se forma em maior quantidade [133-137], que por sua vez leva a diversos produtos [138] originários de reações do metabolismo em plantas, animais e solo. A ETU é estável à

hidrólise entre pH 5 e 9 a 90 °C [139-141]. Entretanto, na presença de oxigênio [142], luz [143, 144], umidade [145], microorganismos presentes no solo [146] e também de fotosensibilizadores como a riboflavina e a clorofila que se encontram nas águas oriundas das plantações [143, 147], decompõe-se em vários subprodutos como hidantoína (HD), etilenouréia (EU), uréia, imidazol e etilenodiamina (EDA).

A principal impureza e produto de degradação dos EBDCs com importância ambiental e toxicológica é a Etilenotiouréia [2-Imidazolidinone, Mercaptoimidazoline, 1,3 Etilenotiouréia]. A ETU ocorre como impureza em EBDCs de grau técnico como Maneb, Zineb, Mancozeb e Nabam, e já foi identificada em 28 diferentes produtos comerciais originários dos EBDCs [145]. Aparentemente, a quantidade de ETU encontrada depende do tempo de armazenagem do produto e da decomposição química de produtos de degradação dos EBDCs.

A solubilidade da ETU em água é relativamente alta, situando-se em torno de 2,0 g/L a 30 °C, podendo ser um contaminante em potencial de águas de subsolo e rios. Segundo Bontoyan e Looker [145], após serem analisadas 18 formulações diferentes de fungicidas derivados de EBDCs, pôde-se observar um significativo aumento na quantidade de ETU. Para um tempo de estocagem do fungicida de até 30 dias e em condições controladas de laboratório, este mesmo estudo detectou a presença de quantidades menores de ETU. O aumento na concentração de ETU depende aparentemente do tempo de estocagem e da decomposição química de outros produtos de degradação. Temperaturas elevadas (60 °C) e ambientes úmidos (umidade relativa de 80%) parecem acelerar a degradação de formulações de Maneb 80%, Zineb 80% e Mancozeb 80% [148].

2.5.1 ETU nos organismos vivos

Quando uma substância tóxica entra num organismo mais rapidamente do que pode ser eliminada, se acumulará até alcançar uma concentração tóxica. Alguns fatores anatômicos, fisiológicos e bioquímicos [144] interagem para determinar como as substâncias se distribuem num organismo, com que rapidez, qual a rota é metabolizada e qual o mecanismo de excreção.

A ETU é considerada perigosa à saúde humana pois apresenta propriedades mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas, sendo que as intoxicações ocorrem via oral, respiratória e também através da pele. Além disso, a ETU pode ser produzida no organismo humano, através do metabolismo dos EBDCs inalados ou absorvidos através da pele [138,150].

A ETU apresenta uma baixa toxicidade aguda em cobaias (1,832 e 5,45 mg/Kg, para machos e fêmeas de ratos, respectivamente e 4,0 mg/Kg para camundongos). No entanto, o uso crônico deste produto de decomposição dos EBDCs causa anomalias, principalmente na glândula tireóide, o que causa hiperplasia como consequência do impedimento da síntese do hormônio da tireóide. Adicionalmente, a ETU demonstra ser um potente agente carcinogênico e teratogênico em cobaias, sendo que a sua propriedade carcinogênica está diretamente ligada a interferência na ação da enzima tireóide peroxidase [151-155].

A ETU é classificada pela Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer (IARC) como possível carcinogênico em humanos [155]. Embora não tenham sido relatadas descrições sobre intoxicações pela ETU em humanos, pôde-se observar um efeito goitrogênico em trabalhadores expostos ao EBDC, possivelmente devido a sua decomposição, o que leva a formação de ETU [148].

Atualmente, em virtude de muitos compostos sulfurados que são lançados no meio ambiente ou mesmo os produtos da sua degradação apresentarem elevada toxicidade, se faz necessário o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas metodologias para a detecção e quantificação de tiocompostos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em três etapas distintas. Na primeira etapa, ensaios voltamétricos comparativos de referência foram realizados, usando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho e a voltametria de pulso diferencial. A finalidade desta etapa foi de avaliar a interação entre os compostos sulfurados propostos e a superfície do mercúrio. Para isto, a avaliação foi acompanhada pelo surgimento e variação dos picos de corrente com a adição crescente dos analitos em solução de eletrólito suporte.

Na segunda etapa, ensaios espectrofotométricos foram realizados com cada modificador e analito individualmente na faixa de 200 a 700 nm para observar a existência de interação entre as espécies.

Na terceira etapa, análises com voltametria cíclica foram feitas objetivando a detecção dos compostos sulfurados selecionados, com o uso de dois tipos de eletrodos; os eletrodos metálicos não modificados e os modificados. Para isto, inicialmente foi identificado o pico de corrente redox de cada modificador frente aos diferentes eletrodos utilizados, para posterior eletroadsorção destes modificadores nas superfícies metálicas dos eletrodos. Após, as determinações eram realizadas para os diferentes analitos em faixas de potencial pré-estabelecidos, que foi variável para cada eletrodo e pH do eletrólito. As determinações eram feitas pela adição crescente de solução padrão do analito em solução de trabalho.

3.1 Métodos

Este estudo utilizou basicamente a voltametria como metodologia de análise de determinação dos compostos sulfurados. Ensaios comparativos de referência foram realizados por voltametria de pulso diferencial usando o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho e ensaios de detecção por voltametria cíclica usando eletrodos modificados e não modificados. Embora estes dois métodos eletroquímicos utilizados apresentem diferentes sensibilidades, pois o perfil dos potenciais aplicados nas análises são diferentes, os experimentos feitos com o HMDE foram obtidos para fins comparativos, principalmente com os dados obtidos com os eletrodos modificados.

3.1.1 Voltametria de pulso diferencial

Estes experimentos foram feitos em 20 mL de solução de eletrólito desaerado com o borbulhamento de nitrogênio (99,9%) por 10 minutos antes de cada análise. Para todas as diferentes espécies propostas (tiotriazinas, tiolcarbamatos, cisteína, etilenotiuréia, sulfeto de sódio e etanotiol) fez-se uma pré-concentração do analito sobre a gota de Hg por 30 segundos nos potenciais iniciais de varredura que foram variáveis para cada grupo ou espécie, para os diferentes valores de pH e eletrólitos usados.

Ensaios com os tiolcarbamatos foram feitos usando como eletrólito sais de diálise, como solução de alta força iônica. Estes ensaios foram realizados da seguinte maneira: colocou-se 20 mL da solução do sal de diálise

na célula de trabalho, ajustou-se o pH para 6,5 e após fez-se adições do analito.

3.1.2 Voltametria cíclica

Nesta parte do trabalho, usou-se como célula eletroquímica um balão de 4 bocas com fundo redondo de capacidade de 50 mL, com sistema de 3 eletrodos, o de trabalho, o de referência (ECS) e o contra eletrodo (Pt). Os ensaios foram realizados para todos os analitos e eletrodos em 20 mL de KCl 0,10 M desaerado com borbulamento de nitrogênio por 10 minutos antes das análises, em dois diferentes valores de pH (3,0 e 10,0). Com o sistema montado, as análises eram realizadas para os diferentes analitos em intervalos de potencial de trabalho pré-estabelecidos que foi variável para cada eletrodo e pH da solução. As determinações eram feitas pela adição crescente do analito em solução.

Análises com o eletrodo de Ag e em pH ácido (3,0) foram feitas no intervalo de potencial de varredura entre 0,50 V e - 0,50 V, e em pH alcalino (10,0), no intervalo de 0,00 V a -1,00 V, ambos com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Determinações com o eletrodo de Au em pH ácido (3,0) foram realizadas com faixa de trabalho de 1,20 V a - 0,30 V e $v = 200\text{mV/s}$. Em pH alcalino (10,0) para este metal, ensaios foram feitos com faixa de potencial de trabalho de 0,40 V a - 0,80V e $v = 200\text{mV/s}$.

Experimentos com o eletrodo Ag/Hg em pH 3,0 foram feitos com faixa de potencial de trabalho entre 0,16V e -0,80 V e em pH alcalino (10,0)

no intervalo de potencial de trabalho entre 0,14 V e - 0,85 V e ambos com $v = 200\text{mV/s}$

Em relação aos eletrodos modificados, tentativas de formação da superfície modificada foram feitas, sendo avaliados vários potenciais (próximos ao pico redox apresentado pelo modificador em solução) para redução da espécie sobre a superfície do suporte.

Para o eletrodo de Ag foi preciso fazer uma pré-ativação da superfície do metal no eletrólito de trabalho, em potenciais extremos (0,53 V a - 0,6 V *vs* ECS) com $v = 200\text{mV/s}$, antes da eletroadsorção.

3.1.3 Espectrofotometria de absorção molecular

As medidas de espectroscopia de absorção molecular foram realizadas com a finalidade de avaliar a interação entre os analitos e modificadores. Deste modo, as leituras de absorvância das espécies eram feitas comparativamente, da solução do modificador, da solução dos analitos e da solução em que ambos estavam presentes.

As análises espectrofotométricas do DTNB, OPA, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ foram feitas em solução de ACN, numa concentração de 10^{-5} M. Como as leituras de absorvância eram comparativas, as soluções do analitos também foram feitas com ACN numa concentração de 10^{-5} M. Para observar a interação das duas espécies, modificador e analito se encontravam presentes numa solução de ACN, ambos com concentração de 10^{-5} M.

Para os experimentos espectrofotométricos realizados com o NPNa, se procedeu da mesma maneira que para os modificadores anteriores, porém neste caso as soluções das espécies eram preparadas em água purificada.

As medidas da absorvâncias relativas a FCTA também teve o mesmo procedimento que os anteriores, entretanto as soluções foram preparadas em DMSO. Isto se deve a difícil dissolução deste composto.

3.2 Eletrodos

Nos ensaios de voltametria de pulso diferencial, o eletrodo usado foi o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) (vide apêndice A).

Para os ensaios com voltametria cíclica utilizou-se duas classes de eletrodos: os não modificados e os modificados, sendo que todos os eletrodos utilizados nesta etapa do trabalho, foram confeccionados no laboratório.

3.2.1 Confeção dos eletrodos não modificados

Estes eletrodos foram obtidos pelo embutimento a quente de um fio do metal (Ag ou Au) em ponteiros plásticos de micropipetas, conforme mostra a Figura 07 (A), sendo que o diâmetro dos metais oscilava entre 1,0 e 2,0 mm de diâmetro.

Após a montagem, o eletrodo metálico era polido manualmente com alumina, lavado intensivamente com água e levado ao ultrassom durante 5 minutos para remoção de impurezas, inclusive partículas de alumina, da superfície do metal. Feito isso, o eletrodo era imediatamente usado nas análises.

Antes das medidas eletroquímicas era feito um pré-tratamento do eletrodo, em que o eletrodo era submetido a vários ciclos voltamétricos no

intervalo de potencial de trabalho, até que o voltamograma apresentasse reprodutibilidade. Este procedimento foi feito objetivando uma superfície uniforme.

Além dos eletrodos metálicos, foram construídos eletrodos de pasta de grafite e pastilhas de grafite. A pasta de grafite foi obtida a partir de fornos de grafite, em que estes eram lixados em lixa d'água 600 até a obtenção do pó de grafite. Após, 1,0 g deste pó de grafite era misturado com 0,05 g de óleo mineral (nujol) e homogeneizado até a obtenção da pasta. A pastilha de grafite era obtida pela compactação sobre pressão do pó de grafite.

O eletrodo de pasta de grafite foi confeccionado com a pasta de grafite inserida em ponteiros de micropipetas com 1,0 mm de diâmetro do orifício inferior, sendo o contato elétrico feito através de um fio de cobre, conforme mostra a figura 07 (B).

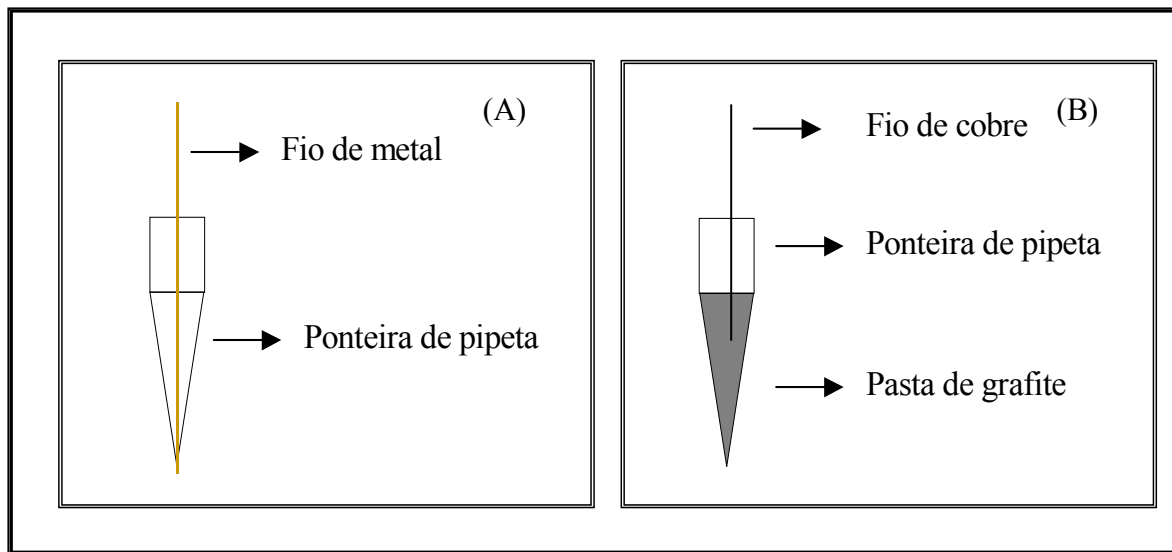


Figura 07. Representação de um eletrodo metálico, selado a quente em ponteira de micropipeta (A) e de um eletrodo de pasta de grafite (B), confeccionados em laboratório.

3.2.2 Confeção dos eletrodos modificados

Os eletrodos modificados foram obtidos pela eletroquimiossorção de alguns compostos orgânicos citados pela literatura que interagem com compostos de enxofre, como o nitroprussiato de sódio (NPNa), o DTNB, o OPA, o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e ftalocianina de cobre (II) tetraminada (FCTA). A modificação proposta nesta etapa do trabalho foi a adsorção eletroquímica do modificador sobre a superfície limpa e pré-ativada do metal suporte. Para isto, alguns ensaios preliminares de determinação do pico redox de cada modificador foram realizados adicionando quantidades crescentes de uma solução padrão (1000 ppm) de cada modificador na célula de trabalho. Estes experimentos foram repetidos para os dois diferentes eletrodos suportes. Também como uma modificação, preparou-se um eletrodo de amálgama de Ag, em que após limpeza e ativação da superfície o eletrodo era mergulhado num pequeno poço de Hg sob agitação por 15 segundos obtendo-se uma superfície uniforme. Este eletrodo de amálgama também foi modificado pela eletroadsorção dos modificadores sobre sua superfície.

Os eletrodos de pasta de grafite modificados foram confeccionados pela mistura homogênea de 1,0 g de pasta de grafite com 0,05 g do modificador e depois inseridos em ponteira de micropipeta.

3.3 Instrumentação

– Polarógrafo (condições vide apêndice A)

646 VA Processador (Metrohm)

675 VA Sample Changer (Metrohm)

Eletrodo de referência - Ag/AgCl/KCl 3 mol.L⁻¹

Contra-eletrodo – Platina

Eletrodo de Trabalho – HMDE

– Potenciostato

bipotenciostato/galvanostato (PINE) modelo AFCBP1

Registrador XY (ECB) modelo RB 400

Eletrodo de referência – Calomelano Saturado (ECS)

Contra-eletrodo - Platina

Eletrodo de Trabalho – Não modificados: Ag e Au

- Modificados:amálgama Ag/Hg,

Ag/NPNa₂ e Ag/Hg/NPNa₂

– Espectrofotômetro Uv-Vis

- Lambda 16 (Perkin-Elmer)

– Outros

- pHmetro digital (digimed – DM 20)

- Balança Analítica (Sartorius)

- Ultra-Pure Water System – Milli Q plus – Millipore

- Chapa de aquecimento e agitação magnética (IKAMAG[®]RET-GS)

- Banho de ultra-som (Thorton)

3.4 Reagentes e soluções

3.4.1 Reagentes

- Água deionizada purificada em sistema Milli-Q (resistividade 18,2 $M\Omega\text{cm}^{-1}$), utilizada no preparo das soluções padrão e demais procedimentos.

Os reagentes utilizados foram todos de grau analítico. São citados:

- Sulfeto de sódio - ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) p.a. (MERCK), utilizado no preparo de solução padrão estoque de sulfeto.

- Etanotiol p.a. (MERCK), utilizado no preparo de solução padrão estoque.

- Cisteína p. a. (ALDRICH), utilizada no preparo de solução padrão estoque.

- Etilenotiória p.a. (MERCK), utilizada no preparo de solução padrão estoque.

- Padrões dos herbicidas – Molinato, Dialato, Trialato, Butilato, Ametrina, Desmetrina, Prometrina e Terbutrina – (PESTANAL[®] - Riedel-de Hæn) (especificações- vide apêndice B), utilizados no preparo das soluções padrão estoque.

- Pentacianonitrosilferrato de sódio- $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ p. a. (MERCK), utilizado no preparo de solução modificadora.

- Ácido 5,5' Ditiobis (2-nitrobenzóico) - ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$) p. a. (ALDRICH), utilizada no preparo de solução modificadora.

- O-Ftalaldeído – ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$) p. a. (ACROS), utilizado no preparo solução modificadora.

- Acetilacetato de cobre (II) sintetizado em laboratório (vide apêndice C), utilizado no preparo de solução modificadora.
- Tetraminofalocianina de cobre (II) sintetizado em laboratório (vide apêndice D), utilizado no preparo de solução modificadora.
- 2-propanol p. a. (MERCK), utilizado no preparo das soluções padrão de etanotiol.
- Hidróxido de potássio p.a. (MERCK), utilizada no preparo das soluções padrão de etanotiol.
- Acetonitrila p.a (J.T. BAKER), utilizada para o preparo das soluções dos modificadores.
- Dimetilsulfóxido p. a. (VETEC), utilizado no preparo das soluções padrão de tetraminofalocianina de cobre (II).
- Cloreto de amônio p.a. (MERCK), utilizado no preparo das soluções de eletrólito.
- Cloreto de potássio p.a. (MERCK), utilizado no preparo das soluções de eletrólito suporte.
- Nitrato de potássio p.a. (MERCK), utilizado no preparo das soluções de eletrólito suporte.
- Hidrogeno fosfato de sódio p. a. (ISO FAR), utilizado no preparo das soluções de eletrólito suporte.
- Hidróxido de amônio p.a. (MERCK), utilizado no preparo de soluções alcalinas de eletrólito suporte.
- Hidróxido de sódio p.a. (MERCK), utilizado no preparo das soluções alcalinas de sulfeto e de eletrólito suporte.
- Ácido clorídrico p.a. (MERCK), utilizado no preparo de soluções ácidas de eletrólito suporte.

- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,05M, utilizado na titulação de sulfeto e etanotiol.

- Alumina p. a. (MERCK), utilizada no polimento dos eletrodos metálicos.

3.4.2 Soluções

3.4.2.1 Preparo da solução padrão de sulfeto

A solução padrão estoque de sulfeto na concentração de 0,25 g/L foi preparada pela dissolução de aproximadamente 0,25 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, em balão volumétrico de 1 litro, em solução de hidróxido de sódio 0,10M e armazenada sob refrigeração. Esta solução foi padronizada periodicamente pelo método iodométrico [156] (apêndice E). As soluções de sulfeto foram preparadas diariamente, antes do uso.

3.4.2.2 Preparo da solução padrão de etanotiol

A solução padrão estoque de etanotiol foi preparada pela dissolução de 60 μL do concentrado de etanotiol, em balão volumétrico de 100 mL, contendo 50% do volume de 2- propanol e 50% de solução KOH 0,2% (m/v). Esta solução estoque foi padronizada periodicamente de acordo com o método iodométrico [156] (apêndice E) e armazenada sob refrigeração para uso direto em microquantidades na célula de trabalho.

3.4.2.3 Preparo da solução padrão de cisteína

A solução padrão de cisteína foi preparada pela dissolução, em água ultra pura (Milli-Q), de 25 mg de cisteína, em balão volumétrico de 50 mL. Esta solução foi armazenada sob refrigeração, sendo retiradas pequenas alíquotas imediatamente antes do uso direto em microquantidades na célula de trabalho.

3.4.2.4 Preparo da solução padrão de ETU

A solução padrão de ETU foi preparada pela dissolução, em água, de 25 mg de ETU, em balão volumétrico de 50 mL. Esta solução padrão foi armazenada sob refrigeração, sendo retiradas pequenas alíquotas imediatamente antes do uso direto em microquantidades na célula de trabalho.

3.4.2.5 Preparo das soluções padrão dos herbicidas

As soluções padrão estoque dos herbicidas ametrina, desmetrina, prometrina, terbutrina, molinato, dialato, trialato e butilato foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL a partir da dissolução dos padrões dos herbicidas em água. A dissolução dos herbicidas em água foi efetivada com auxílio de ultra-som. Devido aos diferentes graus de solubilidade de cada herbicida em água, diferentes concentrações de soluções estoque foram preparadas. As concentrações das soluções estoque são demonstradas na Tabela 01.

Tabela 01. Concentrações (mg/L) das soluções padrão estoque das tiotriazinas e tiolcarbamatos.

Herbicidas	Solução padrão estoque (mg/L)
Ametrina	40,0
Desmetrina	100,0
Prometrina	58,4
Terbutrina	40,0
Molinato	300,0
Dialato	40,0
Triolato	4,0
Butilato	10,0

As soluções estoque foram mantidas sob refrigeração, sendo retiradas pequenas alíquotas imediatamente antes do uso diariamente nos ensaios.

3.4.2.6 Preparo das soluções dos modificadores

A solução modificadora de pentacianonitrosilferrato de sódio (nitroprussiato de sódio) de 1000 mg/L foi preparada em balão volumétrico de 100 mL a partir da dissolução de 0,1g desta substância em água sendo armazenada sob refrigeração e retirada imediatamente antes do uso.

As soluções modificadoras de 1000 mg/L de DTNB, OPA e $\text{Cu}(\text{acac})_2$ foram obtidas, em balão volumétrico de 100 mL, pela dissolução de 0,1g destas espécies em acetonitrila, sendo armazenadas sob refrigeração e retiradas imediatamente antes do uso.

A solução modificadora de tetraminofalocianina de cobre (II) de 25 mg/L foi obtida pela dissolução em DMSO de 2,5 mg desta substância em balão volumétrico de 100 mL sendo armazenada sob refrigeração e retirada imediatamente antes do uso.

3.4.2.7 Preparo das soluções dos eletrólitos

As soluções dos eletrólitos suporte de 0,10 M de NH_4Cl e KCl foram obtidas pela dissolução em água destas espécies em balão volumétrico de 1000 mL e o ajuste do pH de 3,0 e 10,0 foi feito com solução de HCl 2,0 M e NaOH , KOH e NH_4OH 0,10 M, respectivamente.

3.5 Controle de contaminações externas

A fim de evitar contaminações, todo material de vidraria foi imerso em solução de HNO_3 10 % em etanol (v/v) por 1 hora. O material era lavado, antes do uso, abundantemente com água purificada.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Introdução

Apesar da grande versatilidade e perspectivas apresentadas pelos sensores eletroquímicos, a utilidade de um eletrodo é muitas vezes limitada devido a uma passivação gradual de sua superfície, que é consequência principalmente da adsorção dos produtos da própria reação de óxido-redução utilizada na detecção ou ainda, dos subprodutos destas reações que podem polimerizar e se depositar sobre a superfície dos eletrodos. Além disto, a sensibilidade na medida de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons entre estes compostos e os materiais dos eletrodos. Uma outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvos que possuam características redox similares [24, 157].

Uma área que oferece grande potencial para minimizar os problemas acima descritos, e consequentemente para aumentar a aplicabilidade e eficiência dos sensores eletroquímicos, é a que compreende a habilidade para controlar e manipular deliberadamente as propriedades das superfícies dos sensores, proporcionando uma variedade de efeitos atrativos, levando a superfícies com características que podem contornar efetivamente muitos dos problemas apresentados pelos sensores eletroquímicos tradicionais [24, 157, 158].

Estudos experimentais têm mostrado que a velocidade de transferência de elétrons pode ser sensivelmente afetada em função da modificação da superfície dos eletrodos. A classificação das reações do eletrodo pode ser feita com base no grau de interação entre os reagentes e a superfície dos eletrodos ocorrida durante o estado de transição de transferência de elétrons. O processo

de transferência de elétrons onde as interações entre as espécies reagentes e a superfície do eletrodo são fracas e não específicas, geralmente são definidos como sobreposições fracas. Neste caso, a energia livre de ativação para a transferência de elétrons não é afetada pela proximidade das espécies eletroativas e o eletrodo. Em contrapartida, sobreposições fortes nos processos de transferência de elétrons envolvem interações fortes entre os centros de reação. Estas interações são extremamente importantes para reduzir a energia de ativação e, assim determinar a cinética de transferência eletrônica. Muitos processos eletroquímicos pertencem a esta última classe, e suas velocidades de transferência de elétrons podem ser significativamente afetadas e controladas alterando-se as superfícies dos eletrodos [28, 157-159].

O resultado da modificação consiste em bloquear o acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos do eletrodo e promovendo outros. Normalmente a camada modificadora é eletroativa, agindo como mediadora entre a solução e o eletrodo sólido na transferência de elétrons. Infinitas possibilidades de modificações de eletrodos sólidos permitem visualizar o desenvolvimento dos mais variados sensores para atender a crescente demanda, principalmente nas áreas médicas, industrial, e ambiental.

Neste trabalho foram testados cinco diferentes compostos, para a modificação das superfícies eletródicas, que são citados na literatura como modificadores de eletrodos para determinação de diferentes compostos, inclusive tiocompostos, como as ftalocianinas [160-170], o nitroprussiato [30, 56, 171], ou como espécies que interagem com compostos de enxofre, como o grupo acetal [172], o o-ftalaldeído [173, 174], e o DTNB [175-181]. Avaliou-se a ação modificadora destes compostos, tanto em relação à interação com a superfície do substrato como em relação à interação com os analitos. Para isto, inicialmente fez-se ensaios espectrofotométricos analisando

as bandas de absorvância para avaliar a interação entre as espécies em solução. Após, ensaios eletroquímicos, primeiramente a voltametria de pulso diferencial usando o eletrodo de Hg e depois, a voltametria cíclica com eletrodos sólidos não modificados, com o agente modificador presente na solução de trabalho e por último com o uso dos eletrodos modificados.

Foram testadas espécies que interagem com compostos de enxofre com a finalidade de avaliar suas capacidades de uso como modificador da superfície de diferentes eletrodos sólidos .

Alguns analitos podem reagir diretamente na superfície do eletrodo, proporcionando uma determinação rápida e eficiente. Por outro lado, existem espécies que reagem lentamente de modo a não ocorrer a detecção eletroquímica ou ainda a reação entre o analito e a superfície do eletrodo pode gerar subprodutos que interferem na medida eletroquímica [24, 28, 157, 159].

Existem determinações onde espécies são adicionadas em solução para induzir a reação com o analito e a formação de sinal eletroquímico em função desta interação [24, 28, 56, 157, 158].

A estratégia de relativa facilidade de execução e de grande versatilidade é a adsorção de uma determinada espécie na superfície do eletrodo que posteriormente irá reagir com o analito gerando um sinal eletroquímico adequado.

A grande dificuldade está em selecionar uma espécie que se adsorva de maneira intensa na superfície do eletrodo substrato, porém que permaneça ativa para interagir com a espécie a ser determinada.

Pode-se encontrar diversas espécies apresentadas na literatura que reagem com os analitos propostos, sendo que optou-se por escolher espécies de diferentes estruturas moleculares, funções químicas e centros reativos com

os compostos sulfurados para posterior avaliação da melhor escolha do agente modificador frente a cada analito selecionado.

A investigação das espécies modificadoras pode se dar tanto em solução como adsorvida na superfície do eletrodo sólido, em que a atuação da espécie como modificador pode aparecer como aumento do sinal analítico da espécie a ser determinada, deslocamento do potencial redox ou como o surgimento de um novo sinal para o analito.

No presente trabalho, o comportamento eletroquímico dos analitos foi estudado com eletrodos sólidos (Ag, Au e C_{grafite}) e líquido (HMDE), com e sem modificadores. Os modificadores investigados foram o orto-ftalaldeído (OPA), o ácido 5,5', ditiobis 2-nitrobenzóico (DTNB), acetilacetonato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, o pentacianonitrosilferrato de sódio (o nitroprussiato de sódio) (NPNa) e a ftalocianina tetraminada de cobre (II) (FCTA). Entretanto, não há trabalhos na literatura que apresentam o OPA, o DTNB e o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como modificadores de superfícies para análises de determinações de compostos sulfurados.

4.2 Reação direta do analito no eletrodo

4.2.1 Comportamento eletroquímico dos analitos no HMDE

O eletrodo de Hg para ensaios voltamétricos é muito conveniente devido principalmente à boa reprodutibilidade de sua superfície, e a inexistência de efeito de memória, uma vez que cada medida é feita com uma

nova gota e portanto com uma nova superfície livre de contaminação, muitas vezes do próprio analito.

Nesta etapa do estudo, o comportamento dos analitos propostos (tiotriazinas, tiolcarbamatos, cisteína, etilenotiuréia, sulfeto de sódio e etanotiol) foi determinado por voltametria de pulso diferencial e eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE), como estudo de referência para fins comparativos. Algumas destas determinações são comuns na literatura em meio de água pura, porém, outras detecções como a do molinato são inéditas, tanto em água pura como em soluções salinas.

Para fins de avaliação comparativa dos resultados obtidos, os valores de potencial referentes aos ensaios feitos com o eletrodo de Hg foram convertidos do eletrodo de referência Ag/AgCl para o ECS, conforme escala de valores apresentada por Harris [182].

4.2.1.1 Comportamento voltamétrico das tiotriazinas com eletrodo de Hg

As tiotriazinas foram espécies que mostraram excelentes resultados com as adições crescentes na solução de trabalho, tendo picos de corrente bem definidos, porém todas apresentam picos idênticos entre si, evidenciando a reação do grupo funcional (núcleos simétricos de triazinas com o grupamento amino alquil substituído nas posições 4 e 6 e ainda, grupo metiltio na posição 2) com o Hg. Desta forma, a Figura 08 mostra uma curva analítica típica, juntamente com os voltamogramas, obtida com diferentes adições de ametrina, desmetrina, terbutrina e prometrina à célula voltamétrica. Considerando que a especiação não é possível, a curva foi obtida a partir de adições crescentes, em número de moles, das diferentes espécies desta classe

de herbicida, sendo que a concentração final é dada pelo valor cumulativo das tiotriazinas em solução.

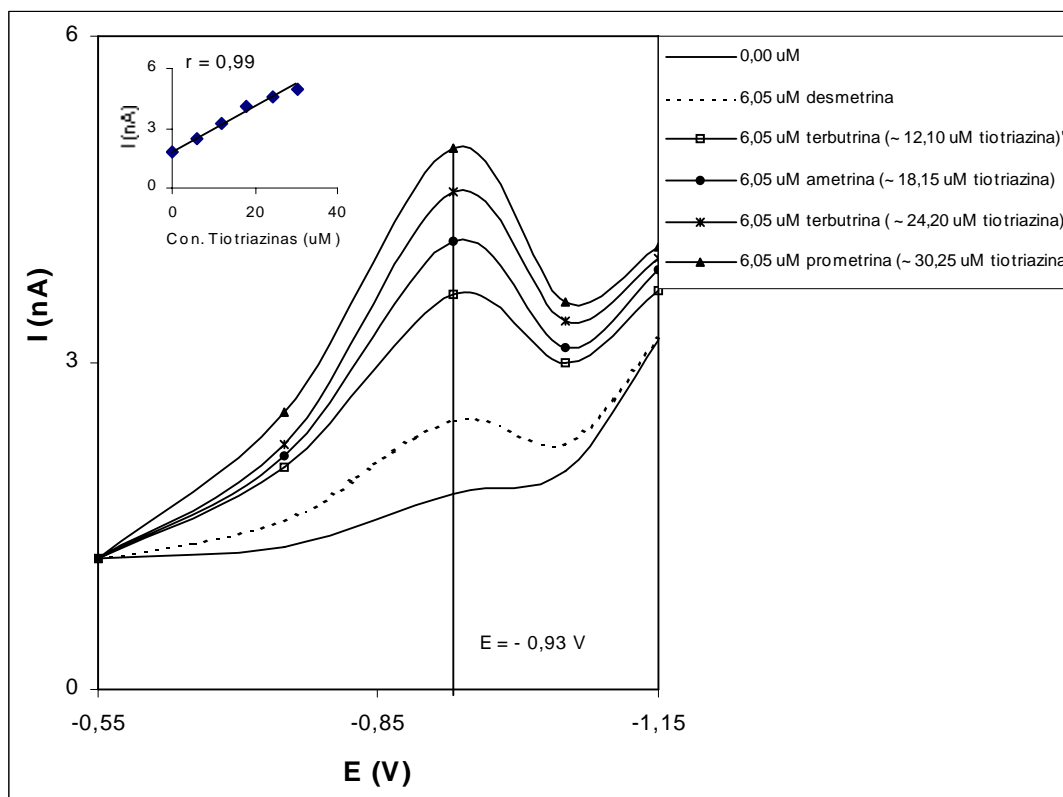


Figura 08. Detecção de tiotriazinas por voltametria de pulso diferencial em KCl 0,10 M, pH 2,5 com varredura catódica num intervalo de potencial entre $-0,55$ V e $-1,15$ V e pré-concentração da espécie em $-0,55$ V por 30 s, com pico de corrente em $-0,93$ V, obtendo correlação linear de 0,99.

Para esta classe de compostos as medidas foram realizadas em diferentes valores de pH com KCl como eletrólito. Em pH 2,5 o potencial de pico situou-se em $-0,93$ V e para os valores de pH de 4,5 e 6,5 este potencial

foi de $-1,0$ V. Em valores de pH acima de 6,5 não se observou sinal voltamétrico para esta classe de herbicidas. Observou-se que para valores de pH menores que 4,5 além da variação do valor do potencial de pico, sinais melhor resolvidos (bandas mais estreitas e definidas) foram obtidas. Em valores de pH superiores a 4,5 os sinais voltamétricos além de mostrarem alargamento ficaram menores.

O mecanismo proposto para a reação das tiotriazinas no eletrodo de Hg envolve uma primeira etapa de adsorção das espécies na superfície do eletrodo. O caminho de reação para a 1,3,5 triazinas sobre o eletrodo de mercúrio polarizado pode se dar por duas etapas envolvendo dois elétrons cada (se o substituinte X na posição 2 é cloro, hidroxil ou fosforoditionato) onde dois picos distintos de corrente são obtidos ou, somente uma etapa envolvendo quatro elétrons, que ocorre com as triazinas onde o substituinte é um grupo tiometil conforme está mostrado na Figura 09. O sinal produzido pelas tiotriazinas depende marcadamente de condições favoráveis à adsorção desta espécie sobre a superfície do eletrodo, para que o processo envolvendo quatro elétrons possa ocorrer.

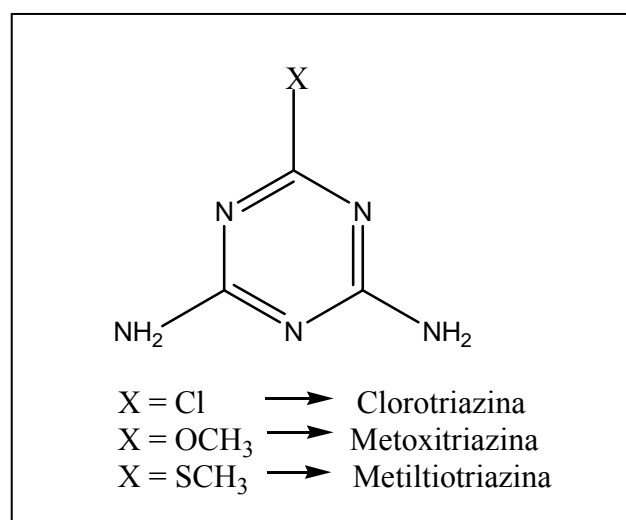


Figura 09. Estrutura química dos grupos das *s*-triazinas.

Assim, em meio ácido a espécie encontra-se protonada e o grupo metiltio sofre redução em potenciais próximos de $-1,0$ V, sendo o valor, função do grupo funcional ligado ao anel triazínico. Deste modo, compostos como a desmetrina, terbutrina, ametrina e prometrina apresentam voltamogramas idênticos já que todos têm em comum um grupo metiltio ligado ao anel triazínico. Desta forma, ligantes presos ao anel em outras posições têm pouca influência sobre o potencial de pico porque o mecanismo da reação eletródica envolve apenas a retirada do grupo metiltio do anel [183].

Considerando que o processo eletródico é o mesmo para as tiotriazinas investigadas, a Figura 10 mostra os sinais individuais obtidos com concentrações crescentes de cada tiotriazina na célula voltamétrica.

Como se observa nos voltamogramas, os potenciais de pico são idênticos, por isso a especificação não é possível, e calculando o valor do número de mols de cada concentração adicionada à célula, verifica-se a presença de sinais de mesma intensidade. Para todas as tiotriazinas investigadas, coeficientes de correlação linear de 0,99 foram obtidos em procedimentos de calibração.

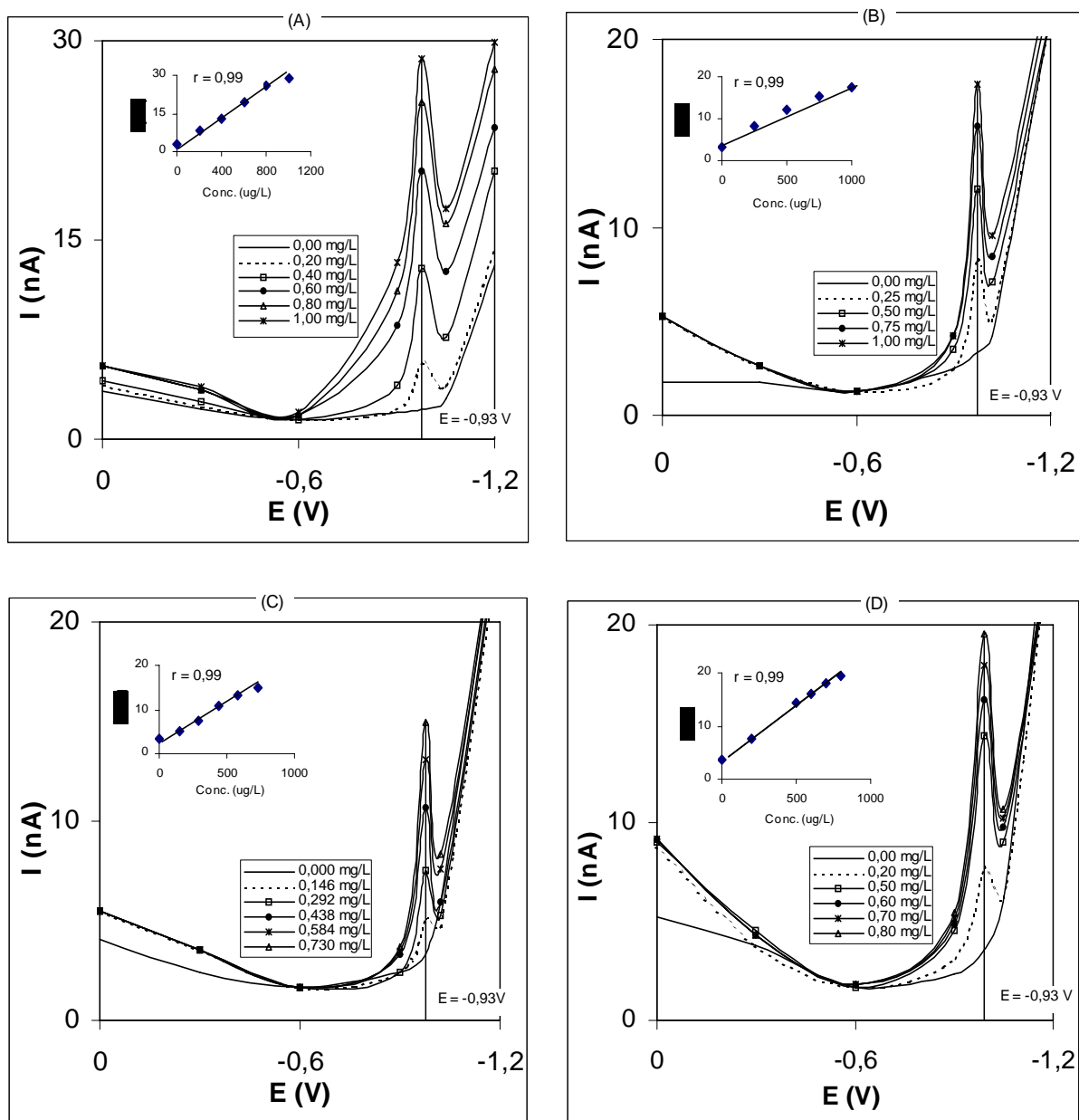


Figura 10. Curvas obtidas para as tiotriasinas, [(a) ametryna; (b) desmetryna; (c) prometryna; (d) terbutrina] utilizando voltametria de pulso diferencial com varredura catódica em KCl 0,10 M, pH 2,5 e intervalo de potencial entre 0,0 V e -1,2 V e pré-concentração da espécie por 30 s em 0,0 V.

4.2.1.2 Comportamento voltamétrico dos tiolcarbamatos com eletrodo de Hg

A voltametria de pulso diferencial apesar de responder às adições crescentes de tiolcarbamatos na célula, não apresenta voltamogramas com boa resolução comparativamente com as tiotriazinas, com exceção do molinato que apresenta relação linear entre o pico de corrente e a concentração na célula, porém numa concentração muito superior a outra classe de herbicidas. Este comportamento do molinato frente aos demais tiolcarbamatos provavelmente se deve à facilidade de solubilização e menor volatilidade que os outros tiolcarbamatos investigados e por isso, estar mais disponível para a reação com o eletrodo.

Experimentos para este analito foram realizados em KCl 0,10M tanto em varredura anódica como catódica, em três diferentes valores de pH, 2,5, 6,5 e 10,0. Observou-se que em varredura anódica com intervalo de potencial entre $-0,55$ a $0,05$ V, o potencial de pico aparece em $-0,20$ V, independentemente do pH. Contudo, em pH 6,5 os picos de corrente são maiores e de melhor resolução em relação às concentrações presentes na célula voltamétrica. Em varredura catódica com intervalo de potencial de $0,05$ a $-1,15$ V o potencial de pico para este composto aparece em $-1,00$ V em valores de pH a partir de 6,5. Entretanto, o sinal voltamétrico obtido com varredura catódica só aparece com altas concentrações do molinato no meio. Estes resultados obtidos para determinação direta do molinato na célula voltamétrica, são inéditos. A Figura 11 mostra voltamogramas obtidos para adições crescentes do molinato na célula, juntamente com a curva analítica em que o coeficiente de correlação linear foi de 0,99.

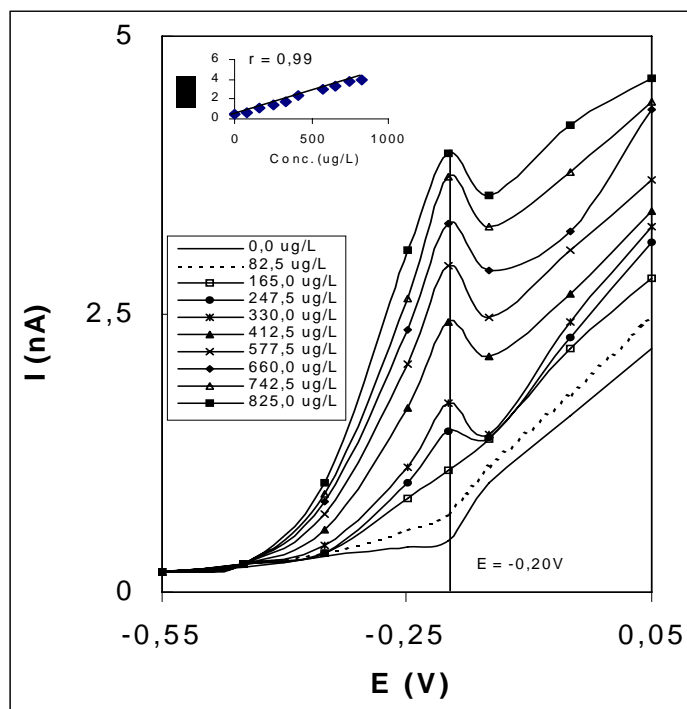


Figura 11. Determinação do herbicida molinato em KCl 0,10 M, pH 6,5, utilizando voltametria de pulso diferencial com varredura anódica em intervalo de potencial entre $-0,55$ a $0,05$ V e pré-concentração da espécie em $-0,55$ V por 30 s, com pico de corrente em $-0,20$ V e $r = 0,99$.

Para os tiolcarbamatos o mecanismo de reação no eletrodo de mercúrio parece seguir o comportamento observado em soluções de sulfeto livre, em que a reação responsável pelo sinal corresponde à oxidação do mercúrio na presença do tiol, sendo necessária a formação de um composto insolúvel entre o analito e o eletrodo para então ocorrer a reação de oxidação do material do eletrodo. Em meio ácido o sinal diminui muito porque este meio tende a solubilizar este composto.

4.2.1.3 Comportamento voltamétrico das tiotriazinas e tiolcarbamatos juntos em solução, com eletrodo de Hg

A possibilidade de determinações simultâneas dos tiolcarbamatos e tiotriazinas foi investigada. Esta investigação foi realizada em virtude do uso combinado destes herbicidas em cultivos de muitos produtos agrícolas. Para isto, utilizou-se a prometrina e o molinato como espécies representativas de cada grupo de herbicida.

Pelos dados obtidos nos ensaios realizados observou-se que para as mesmas condições de análise (pH, intervalo de potencial e sentido da varredura) a determinação destas espécies não foi possível. Nestes experimentos o molinato apresentou um sinal de corrente próximo de $-1,0$ V em pH a partir de 6,5. Contudo, a prometrina também apresenta sinal de corrente nesta região de potencial, porém quando o pH é ajustado para valores de até no máximo de 4,5, o sinal da prometrina aumenta sensivelmente e o sinal do molinato desaparece. Entretanto, observou-se que o molinato mostra um sinal de melhor resolução e sensibilidade num potencial de $-0,20$ V para uma varredura anódica entre $-0,55$ V a $0,05$ V em valores de pH a partir de 6,5.

Assim, ajustando-se o pH e o sentido da varredura de potencial para cada classe de composto (tiolcarbamatos e tiotriazinas), a determinação simultânea tornou-se possível. Em pH 6,5 com varredura anódica dos potenciais o molinato pode ser detectado livre da interferência da prometrina. Um ajuste de pH para 2,5 e a aplicação de uma varredura catódica ($-0,55$ à $-1,05$ V) permitiu a detecção da prometrina na presença do molinato. Este ajuste de condições pode ser realizado diretamente na célula voltamétrica sem a necessidade de trocar as soluções.

A Figura 12 mostra os perfis dos sinais para concentrações crescentes de molinato e prometrina na mesma célula voltamétrica.

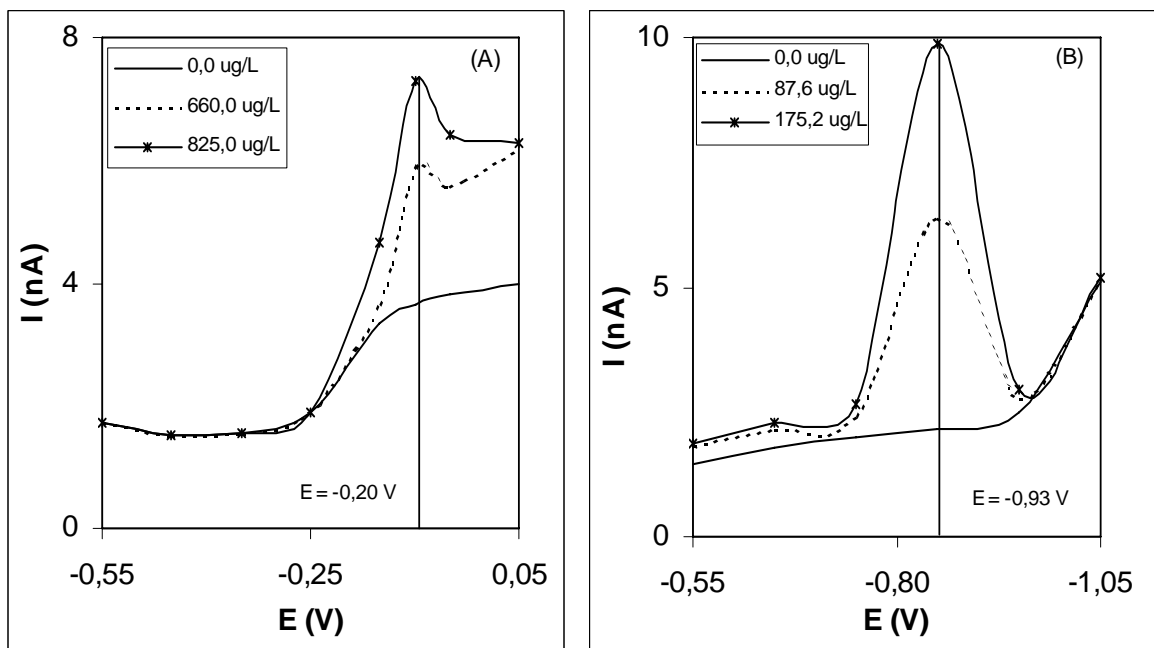


Figura 12. Determinação do molinato (A) em KCl 0,10 M, pH 6,5 e varredura anódica com intervalo de potencial entre $-0,55$ a $0,05$ V, e da prometrina (B) em pH 2,5 com varredura catódica e intervalo de potencial de $-0,55$ a $-1,05$ V, ambos com potencial de pré concentração em $-0,55$ V por 30s.

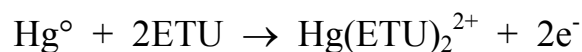
Este comportamento evidencia que os mecanismos envolvidos na formação dos sinais voltamétricos dos tiolcarbamatos e das tiotriazinas nas condições investigadas, não são os mesmos. De fato, as tiotriazinas reagem no eletrodo a partir da reação do grupo metiltio, conforme descrito anteriormente. Para isto, o pH ácido garante a protonação dos nitrogênios no anel triazínico,

favorecendo o rompimento da ligação metiltio, responsável pelo sinal voltamétrico. Contrariamente, para os tiolcarbamatos em que o mecanismo parece ser semelhante àquele entre o mercúrio e o sulfeto livre, referido na seção 4.2.1.1.

4.2.1.4 Comportamento voltamétrico da ETU com eletrodo de Hg

Neste estudo, ensaios para a determinação da ETU foram feitos em KCl 0,10 M e diferentes valores de pH (3,0, 6,5, e 9,0). Pode-se observar que a ETU, mesmo numa concentração de aproximadamente 7,5 mg/L na célula voltamétrica, não foi detectada em nenhum dos valores de pH investigados.

Carvalho *et al.* [184] determinaram a ETU por voltametria de redissolução catódica, em meio de água pura. Para isto, solução tampão de borato em pH 9,0 foi usada como eletrólito, mostrando um sinal voltamétrico bem definido próximo de 0,02 V (vs Ag/AgCl) para a deposição da espécie em 0,10 V por 60 s. Os autores sugerem que o mecanismo de reação entre o Hg e a ETU envolve a formação de um sal insolúvel- $\text{Hg}[\text{ETU}]_2$, durante a etapa de deposição, responsável pelo sinal voltamétrico. A reação anódica correspondente é :



Pelos experimentos feitos, não se observa nenhum sinal desta reação, sendo que este fato mostra que resultados satisfatórios para a determinação desta espécie são proporcionados em solução tampão de borato.

4.2.1.5 Comportamento voltamétrico da cisteína com eletrodo de Hg

A eletroquímica da oxidação do tiol e redução de dissulfeto é conhecida como um processo complexo em que ocorre a adsorção dos aminoácidos na superfície do eletrodo. Ralph e col. apresentaram um trabalho de revisão da literatura [185] onde é sugerido o mecanismo para a reação da cisteína com o eletrodo de mercúrio. Este mecanismo envolve a formação de cisteinato de mercúrio (I), (RSHg), como produto de reação com o mercúrio do eletrodo, que se adsorve sobre a superfície do eletrodo, conforme reação:



Isto é apresentado como um processo controlado por difusão e dependente do pH que está bem evidente nos voltamogramas obtidos. As curvas voltamétricas apresentam ondas anódicas muito bem definidas com potencial de meia onda em -0,04V (vs ECS) em HCl 0,1M e - 0,50V (vs ECS) em NaOH 0,1M. Esta pequena variação do potencial de descarga da espécie por unidade de pH é baixa para a reação do eletrodo. Este fato foi atribuído a formação de um filme de cisteinato mercurioso na superfície do eletrodo sugerindo a inibição da oxidação da cisteína [185].

O efeito do pH com o deslocamento do potencial de descarga da espécie sulfurada é também mostrado em trabalhos publicados nos últimos anos [186, 187]. Nestes estudos os autores mostram que a diminuição do valor de pH provoca um deslocamento do potencial de pico para regiões mais anódicas e também uma diminuição da altura destes picos devido a competição do próton na reação do aminoácido.

Para este trabalho, a cisteína apresentou sinal voltamérico nos ensaios realizados com KCl e valores de pH (3,0 e 9,0) investigados. Os resultados obtidos foram bastante semelhantes aos mostrados pela literatura tanto em relação ao deslocamento do potencial como na altura dos picos de corrente. As medidas foram feitas com varredura catódica e intervalo de potencial entre 0,05 e -0,95 V, obtendo-se sinais voltamétricos bem definidos, tanto na forma como na altura dos picos, como pode ser visto na Figura 13.

A alta capacidade de adsorção desta espécie no eletrodo de Hg resulta na contaminação para as demais determinações com os outros analitos, necessitando de uma limpeza da célula voltamétrica e eletrodos de até 24h.

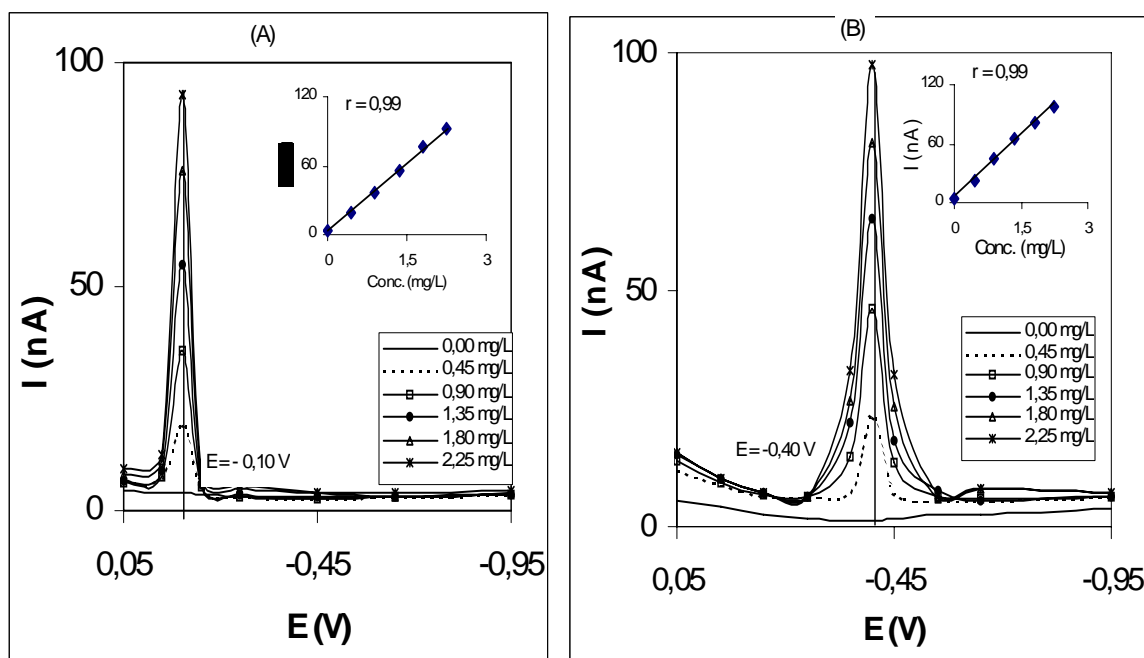


Figura 13. Voltamogramas para a cisteína utilizando voltametria de pulso diferencial em NH_4Cl 0,10 M (A) pH 3,0 e (B) pH 9,0, ambos com relação direta ao aumento da concentração desta espécie em solução e pré-concentração da espécie em 0,05 V por 30 s.

4.2.1.6 Comportamento voltamétrico do sulfeto com eletrodo de Hg

Medidas voltamétricas foram realizadas para o sulfeto de sódio em pH 9,0 sendo observado pico de corrente em $-0,10$ V, proporcional às adições crescentes na célula voltamétrica. O mecanismo de reação no eletrodo de mercúrio responsável pelo sinal de corrente corresponde à oxidação do metal na presença do tiol.

A Figura 14 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para o sulfeto em NH_4Cl 0,10 M e pH 9,0 com varredura catódica de 0,05 V a $-0,95$ V.

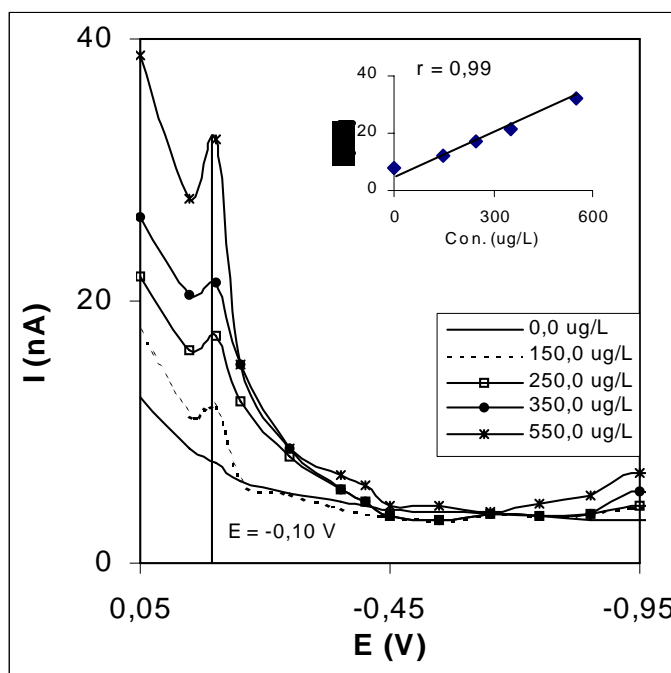


Figura 14. Determinação do sulfeto de sódio em NH_4Cl 0,10 M pH 9,0 com varredura catódica e intervalo de potencial entre 0,05 V e $-0,95$ V tendo pico de corrente em $-0,10$ V com $r = 0,99$.

A literatura apresenta muitos trabalhos de determinação do sulfeto com eletrodo de mercúrio, como o feito por Bond *et al.*[188] onde o sinal

voltamétrico aparece num potencial próximo de $-0,70 \text{ V vs Ag/AgCl}$ em NaOH 0,005 M e o apresentado por Batina *et al.* [189] em que o sinal foi obtido em $-0,58 \text{ V vs Ag/AgCl}$ em solução de NaCl-NaOH $0,50 \text{ mol/dm}^3$ e pH 10, com boa resolução dos sinais. Entretanto o sinal obtido neste trabalho é uma região alternativa de determinação deste analito e também nos possibilitou a investigação de determinações simultâneas de alguns dos tiocompostos estudados, sendo que este assunto será abordado na seção 4.2.1.8.

4.2.1.7 Comportamento voltamétrico do etanotiol com eletrodo de Hg

Sulfeto, metanotiol e etanotiol são semelhantes do ponto de vista estrutural, ou seja, os três compostos são moléculas pequenas onde o grupo eletroativo SH está facilmente disponível para a reação eletródica. Espécies mais complexas como as tioletriazinas, tiolcarbamatos e cisteína devem apresentar mecanismos um pouco diferentes.

Neste trabalho observou-se para o etanotiol um sinal voltamétrico próximo ao sulfeto livre, porém em potenciais mais catódicos. O sinal obtido foi proporcional à concentração. Numa faixa de concentração de 0,75 mg/L a 6,25 mg/L obteve-se um $r = 0,99$ em procedimentos de calibração.

A Figura 15 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para o etanotiol em NH_4Cl 0,10 M e pH 9,0 com pico de corrente em $-0,40 \text{ V}$ proporcional às adições crescentes na célula voltamétrica.

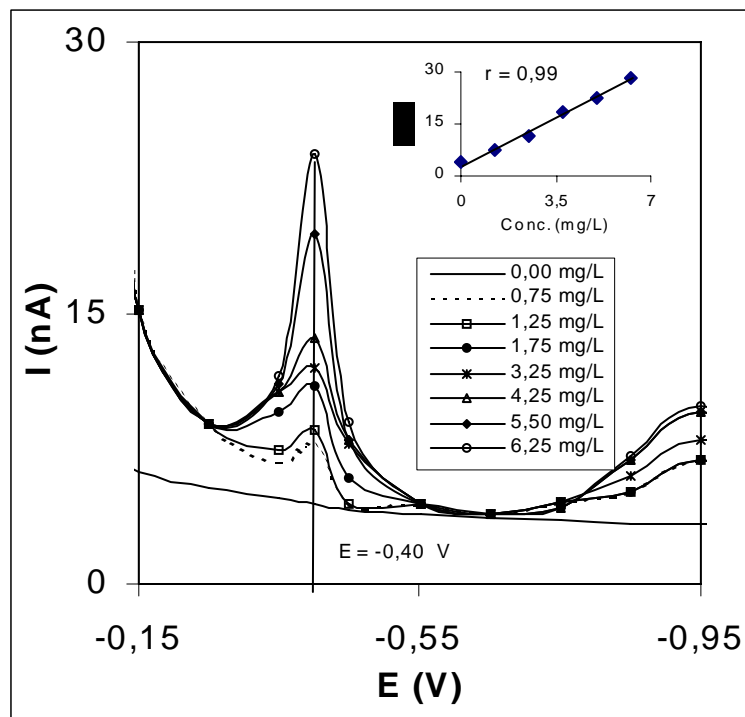


Figura 15. Determinação do etanotiol em NH_4Cl 0,10 M pH 9,0 com faixa de varredura catódica de $-0,15$ V a $-0,95$ V e potencial de pré-concentração em $-0,15$ V por 30 s, com pico de corrente em $-0,40$ V com relação linear a concentração da espécie em solução, $r = 0,99$.

4.2.1.8 Determinações simultâneas de compostos sulfurados com eletrodo de Hg

A grande dificuldade de determinações simultâneas por voltametria esta relacionada a influência do eletrólito suporte na reação eletródica; no

efeito do pH, e no fato de muitas espécies apresentarem potencial de descarga muito próximos, ocasionando a sobreposições de sinais.

Dentre os analitos estudados, pode-se fazer determinações simultâneas com sinais bem separados no mesmo eletrólito para três espécies sulfuradas: o sulfeto, o etanotiol e o molinato.

Esta determinação foi feita com adições distintas de solução padrão de cada uma das espécies, em que, após a detecção de uma delas a outra era adicionada ao meio sem perda de sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados já obtidos. Isto pode ser confirmado pelo valor de r (coeficiente de correlação linear) para cada espécie que foi de 0,99. Nestes ensaios observou-se o pico de corrente para o sulfeto em $-0,10$ V, para o etanotiol em $-0,40$ V e para o molinato em $-0,97$ V, sendo que para este último há necessidade de uma concentração elevada na célula para que seja detectado. Este fato pode ser atribuído ao tipo de interação existente entre cada composto sulfurado e o eletrodo de mercúrio, como no caso de moléculas que contém um ou mais grupos tiólicos (-SH) formam ondas anódicas, resultantes do composto (RSHg) formado em função da oxidação do mercúrio na presença dos alquiltióis [20]. (seção 2.1, equação 3)

A Figura 16 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para um ensaio de determinação simultânea para o sulfeto, o etanotiol e o molinato em NH_4Cl 0,10 M e pH 9,0.

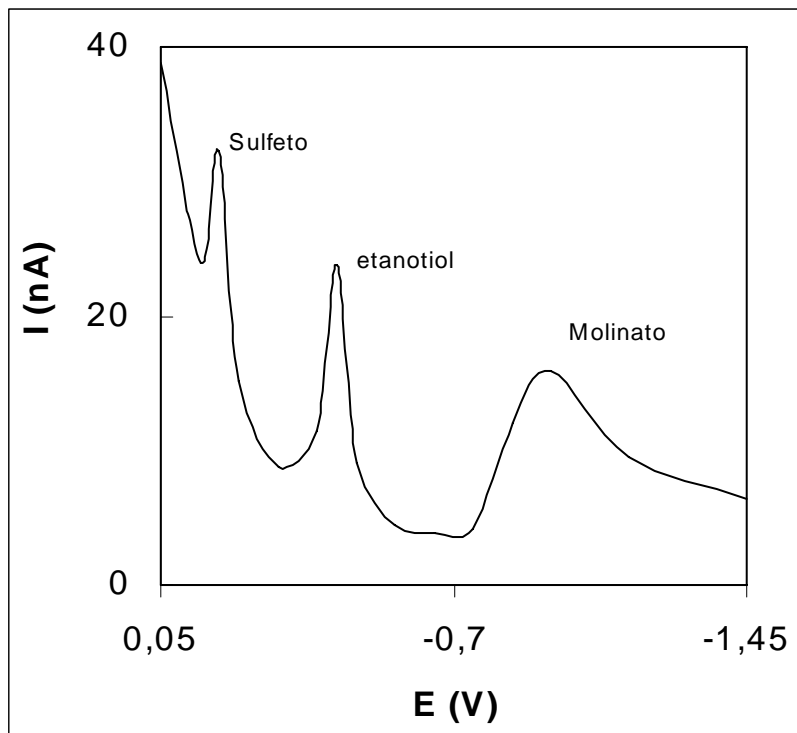


Figura 16. Determinação simultânea de sulfeto de sódio (0,55 mg/L), etanotiol (4,25 mg/L) e molinato (6,20 mg/L), utilizando voltametria de pulso diferencial em 20 mL NH_4Cl 0,10 M, pH 9,0, com intervalo de potencial entre 0,05 V e -1,45 V e pré-concentração das espécies em 0,05V por 30 s.

4.2.2 Comportamento eletroquímico dos analitos no eletrodo de prata

Semelhantemente ao que foi investigado para os analitos com o eletrodo de Hg, avaliou-se o comportamento destas espécies frente ao eletrodo de prata.

O tratamento do eletrodo para posterior uso nas medidas voltamétricas esta descrito na seção 3.3.1.

As soluções dos analitos foram adicionadas à célula voltamétrica em dois valores de pH, 3,0 e 10,0, sendo que somente em pH 10,0 pode-se encontrar sinal voltamétrico para a cisteína com pico de corrente em $-0,65$ V; para a ETU em $-0,45$ V; para o etanotiol em $-0,60$ V e para o sulfeto de sódio em $-0,48$ V com faixa de varredura entre $0,50$ V e $-0,50$ V e $v = 100$ mV/s.

4.2.2.1 Comportamento da cisteína no eletrodo de prata

Ralph *et al.* [185] apresentam a interação da cisteína com o eletrodo de prata por adsorção da cisteína na forma RS^{\bullet} em pH ácido com sinal obtido numa faixa de potencial entre $-0,35$ V e $0,25$ V (*vs* ECS).

Análises com voltametria cíclica feitas para a cisteína apresentaram sinais para a reação eletródica somente em pH alcalino, com varredura catódica entre $0,10$ V e $-1,00$ V (*vs* ECS) obtendo-se pico de corrente em $-0,65$ V, conforme está mostrado na Figura 17.

Pela figura pode-se observar que, embora o pico de corrente se apresenta bem definido, a concentração necessária para obter o sinal é muito maior do que nas determinações feitas com o eletrodo de Hg.

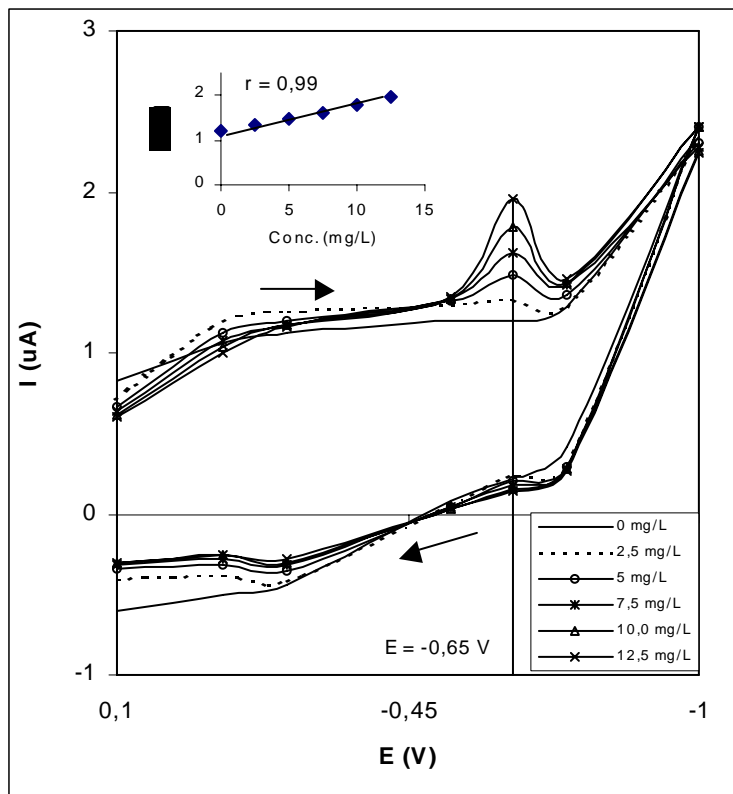


Figura 17. Voltametria cíclica para a cisteína em KCl 0,10 M e pH 10,0 usando o eletrodo de Ag com varredura catódica entre 0,10 V e – 1,00 V e $v = 100$ mV/s.

4.2.2.2 Comportamento da ETU no eletrodo de prata

Experimentos feitos com o eletrodo de Ag e adições crescentes de solução padrão da ETU na célula voltamétrica, pode-se observar a ocorrência de um sinal de corrente da reação redox em $-0,45$ V para este analito, porém não é um sinal muito definido, em que aparece na forma de uma banda.

A Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para a ETU em KCl 0,10 M e pH 10,0.

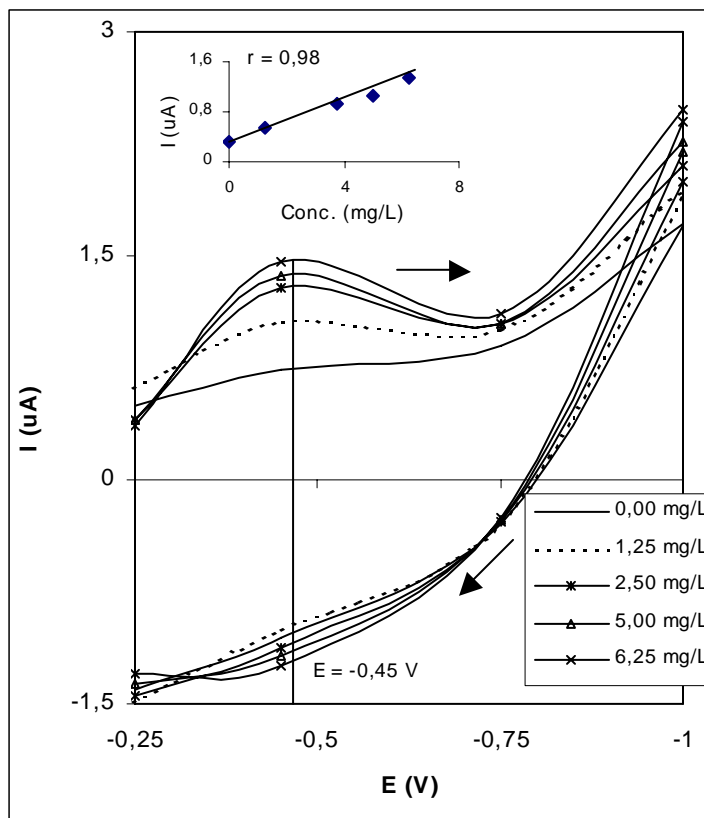


Figura 18. Curvas voltamétricas obtidas para a ETU em KCl 0,10 M e pH 10,0 usando o eletrodo de Ag com varredura catódica entre $-0,25\text{V}$ e $-1,00 \text{ V}$ e $v = 200 \text{ mV/s}$.

4.2.2.3 Comportamento do etanotiol no eletrodo de prata

Medidas de voltametria cíclica, feitas para o etanotiol mostram que este analito apresenta comportamento eletródico semelhante ao da cisteína, frente ao eletrodo de Ag onde se observa pico de corrente em $-0,60 \text{ V}$ na

varredura catódica, que é muito próximo do encontrado em experimentos feitos com a cisteína. Pode-se observar também que o aspecto do sinal voltamétrico é semelhante ao da cisteína, porém, neste caso o voltamograma apresenta um pico de corrente na varredura anódica num potencial próximo – 0,60 V, de menor intensidade.

A Figura 19 mostra as curvas voltamétricas para o etanotiol com o eletrodo de prata em KCl 0,10 M e pH 10,0.

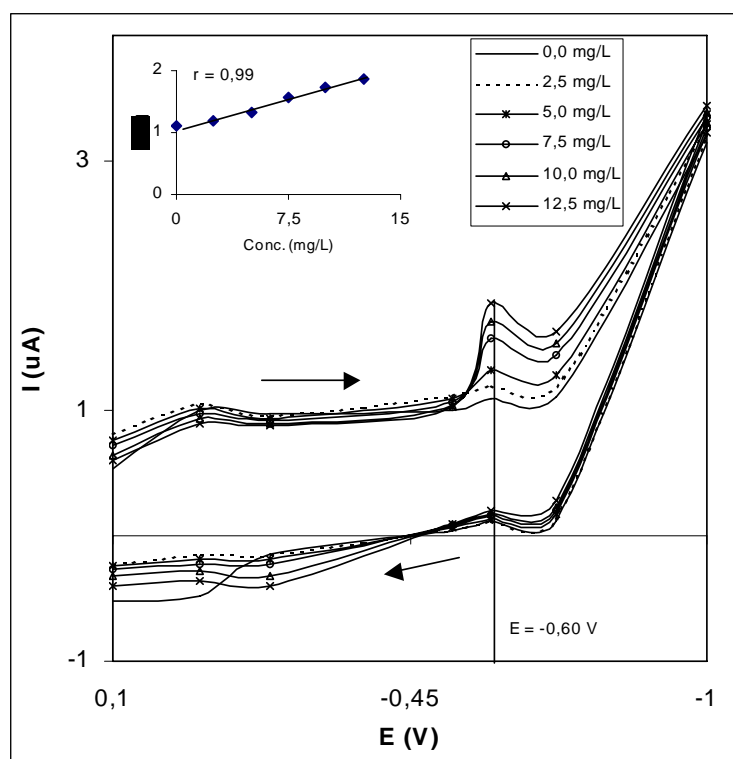


Figura 19. Curvas voltamétricas obtidas para o etanotiol em KCl 0,10 M e pH 10,0 usando o eletrodo de Ag com varredura catódica entre 0,10 V e -1,00V, com $v = 200 \text{ mV/s}$.

4.2.2.4 Comportamento do sulfeto no eletrodo de prata

O sulfeto é uma molécula pequena, o que implica em estar com o grupamento reativo mais livre para interagir com o metal. Deste modo foi observada uma interação entre este analito e a Ag em $-0,48$ V para uma varredura catódica entre $-0,35$ V e $-0,75$ V.

A Figura 20 mostra voltamogramas obtidos para adições crescentes do sulfeto na célula voltamétrica. Neste caso o sinal não se mostra com boa definição (pico arredondado) e também se observa aparente irreversibilidade. Este comportamento se deve ao fato da prata sofrer oxidação na presença do sulfeto, com a formação de um filme sobre a superfície do eletrodo, conforme mecanismo proposto [190, 191].



Esta reação corresponde ao processo de oxidação da Ag controlado pelo processo de difusão dos íons sulfeto em solução [190, 191].

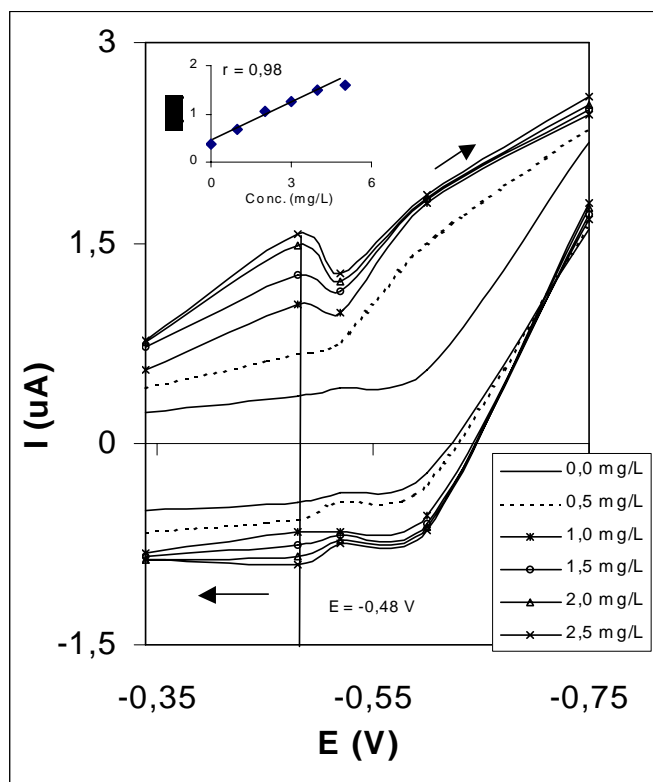


Figura 20. Curvas voltamétricas obtidas para o Na₂S em KCl 0,10 M e pH 10,0 usando o eletrodo de Ag com varredura catódica entre - 0,35 V e - 0,75 V e $v = 100$ mV/s.

4.2.3 Comportamento eletroquímico dos analitos no eletrodo de ouro

Da mesma maneira ao que foi investigado para os analitos com os eletrodo de Hg e Ag, fez-se uma avaliação do comportamento destas espécies frente ao eletrodo de ouro.

O tratamento deste eletrodo para uso nas medidas voltamétricas está descrito na seção 3.3.1.

Medidas feitas com o eletrodo de Au em pH ácido (3,0) apresentou resultados sensíveis para a determinação da cisteína em que o sinal de corrente aparece em $-0,10$ V, com relação linear entre o valor de corrente e a faixa de concentração entre $10,0$ mg/L e $32,5$ mg/L ($r = 0,92$); das tiotriazinas com pico redox em $0,05$ V, tendo o valor de $r = 0,99$ para uma faixa de concentração de $1,00$ mg/L a $6,00$ mg/L para estas espécies; e do etanotiol em $-0,15$ V com $r = 0,97$ para uma faixa de concentração de $2,50$ mg/L a $17,5$ mg/L. O intervalo de potencial de trabalho foi de $1,20$ V a $-0,30$ V para este valor de pH e $v = 200$ mV/s. Tendo em vista a proximidade dos potenciais de pico de corrente encontrados para estes analitos, entende-se que a determinação simultânea para estas espécies neste valor de pH, é inviável.

Em pH alcalino (10,0) foi observado pico de corrente para a cisteína em $-0,25$ V, obtendo-se $r = 0,95$, com faixa de concentração entre $2,5$ mg/L e $12,5$ mg/L; para a ETU em $-0,07$ V, com intervalo de concentração de $2,5$ mg/L a $12,5$ mg/L e $r = 0,97$; para o etanotiol em $-0,42$ V, tendo $r = 0,99$ para uma faixa de concentração de $2,5$ mg/L a $10,0$ mg/L. Para este valor de pH, a varredura de potencial, foi feita num intervalo entre $0,40$ V a $-0,80$ V e a velocidade de varredura foi 200 mV/s. Da mesma maneira que em pH ácido, os picos de corrente, para as espécies determinadas, foram obtidos em potenciais bastante próximos, não podendo ser feito uma determinação simultânea destes analitos, devido a possíveis sobreposições de sinais.

4.2.3.1 Comportamento eletroquímico da cisteína no eletrodo de ouro

Um estudo apresentado por Ralph *et al.* [185] sugere que a interação da cisteína com o eletrodo de ouro ocorre via radical livre do aminoácido $-RS^{\bullet}$ – que é responsável pelo sinal eletródico em pH ácido.

Para os ensaios feitos com este analito frente ao eletrodo de ouro, pode-se observar sinal voltamétrico em dois diferentes valores de pH. Em pH alcalino (10,0) obteve-se sinal de corrente em $-0,25$ V. Embora a resolução do sinal não seja boa, obteve-se relação linear para as adições crescentes na célula voltamétrica e o aumento do pico de corrente, num intervalo de concentração de 2,5 mg/L e 12,5 mg/L, conforme está mostrado na figura a seguir. Nas determinações feitas em pH 3,0 com adição crescente da cisteína na célula voltamétrica, pode-se observar um pico de corrente em $-0,10$ V. Para este valor de pH o pico de corrente se apresenta com definição um pouco melhor que em pH alcalino, porém para uma faixa de concentração superior, que está entre 10,0 mg/L a 32,5 mg/L, conforme está mostrado na Figura 21.

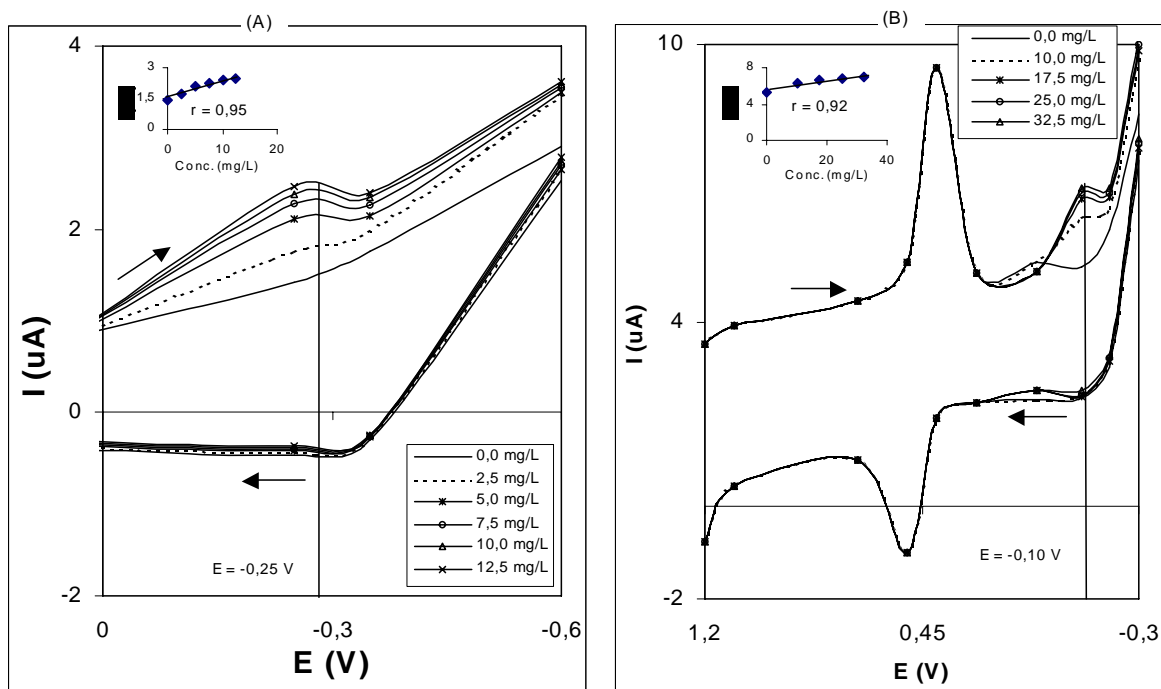


Figura 21. Curvas voltamétricas obtidas para a cisteína em KCl 0,10 M e pH 10,0 (A) e 3,0 (B) usando o eletrodo de Au com varredura catódica em ambos valores de pH e $v = 200 \text{ mV/s}$.

4.2.3.2 Comportamento eletroquímico do etanotiol no eletrodo de ouro

Do mesmo modo feito para a cisteína, experimentos com o etanotiol foram realizados, sendo que, para este analito, também foi observado pico de corrente nos dois diferentes valores de pH frente ao eletrodo de ouro.

O mecanismo de reação envolvido neste processo eletródico parece ser semelhante ao proposto para a cisteína, considerando o aspecto dos voltamogramas obtidos nestes ensaios. Tendo em vista que a sensibilidade obtida na resolução dos picos para o etanotiol foi superior à cisteína. As

características dos voltamogramas parecem ser semelhantes tanto em pH ácido como alcalino, porém em pH 10,0, tanto a sensibilidade como a resolução do sinal voltamétrico foi superior.

A Figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos para o etanotiol em KCl 0,10 M nos valores de pH 3,0 (A) e 10,0 (B) com varredura catódica de potencial e sinal de corrente em $-0,15$ V e em $-0,42$ V para pH 3,0 e 10,0 respectivamente.

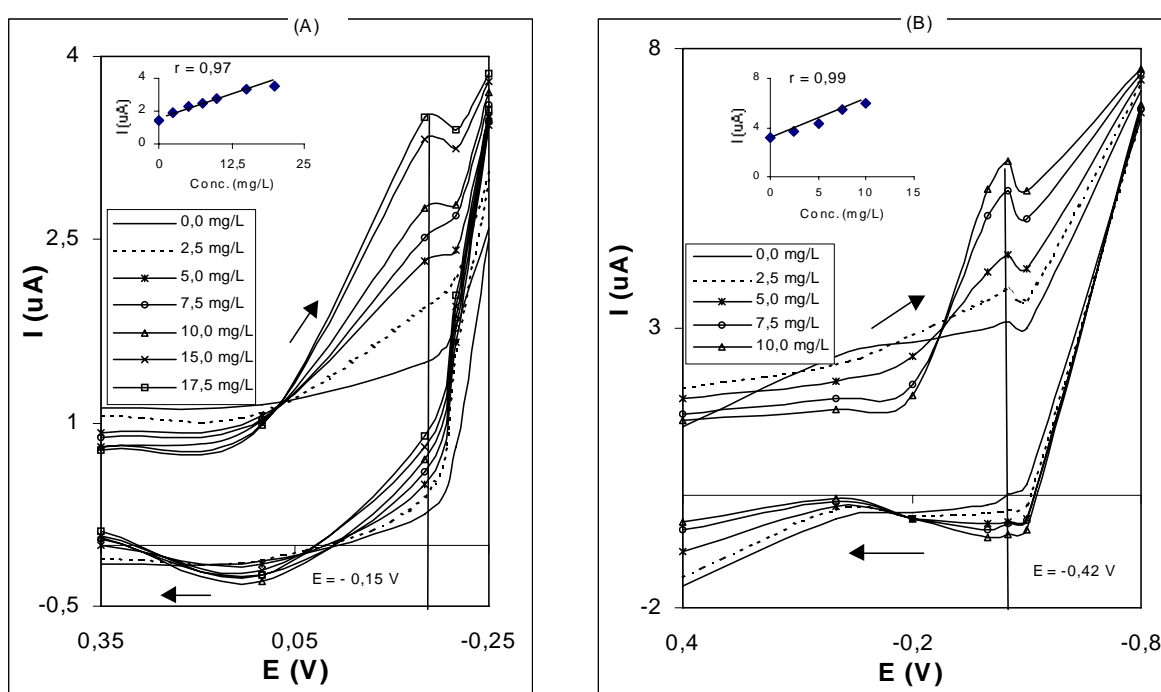


Figura 22. Curvas voltamétricas obtidas para o etanotiol em KCl 0,10 M, pH 3,0 (A) e pH 10,0 (B) usando o eletrodo de Au com varredura catódica e $v = 200$ mV/s.

4.2.3.3 Comportamento eletroquímico da ETU no eletrodo de ouro

A ETU apresenta um comportamento eletrodico semelhante ao da cisteína e do etanotiol, em pH alcalino (10,0), porém em potencial mais anódico. Este fato, provavelmente deve estar relacionado a semelhança do mecanismo sugerido para cisteína com a reação no metal.

A Figura 23 mostra as curvas voltamétricas para a ETU em KCl 0,1 M e pH 10,0 com varredura catódica entre 0,40 V e - 0,80 V. Pela figura observa-se uma definição razoável do sinal de corrente para um intervalo de concentração entre 2,5 mg/L e 12,5 mg/L, sendo obtido um coeficiente de correlação linear de 0,97.

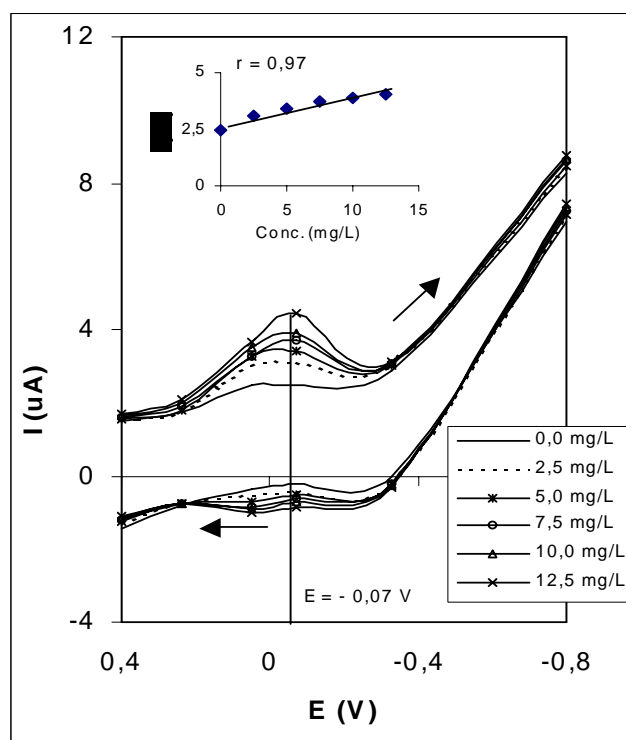


Figura 23. Curvas voltamétricas obtidas para o ETU em KCl 0,10 M e pH 10,0 usando o eletrodo de Au com varredura catódica entre 0,40 V e - 0,80 V e $v = 200$ mV/s.

4.2.3.4 Comportamento eletroquímico das tiotriazinas no eletrodo de ouro

Esta classe de herbicidas mostrou um comportamento eletródico frente ao eletrodo de ouro diferente da cisteína e do etanotiol, isto provavelmente deve estar relacionado à disponibilização do grupamento SH para reação com o metal.

A Figura 24 mostra as curvas voltamétricas para a ametrina e a terbutrina em KCl 0,10 M e pH 3,0 com varredura catódica entre 1,20 V e -0,20 V. Os voltamogramas, para estas espécies de herbicidas, apresentam sinais com boa resolução e sensibilidade superior aos outros analitos detectados com este eletrodo.

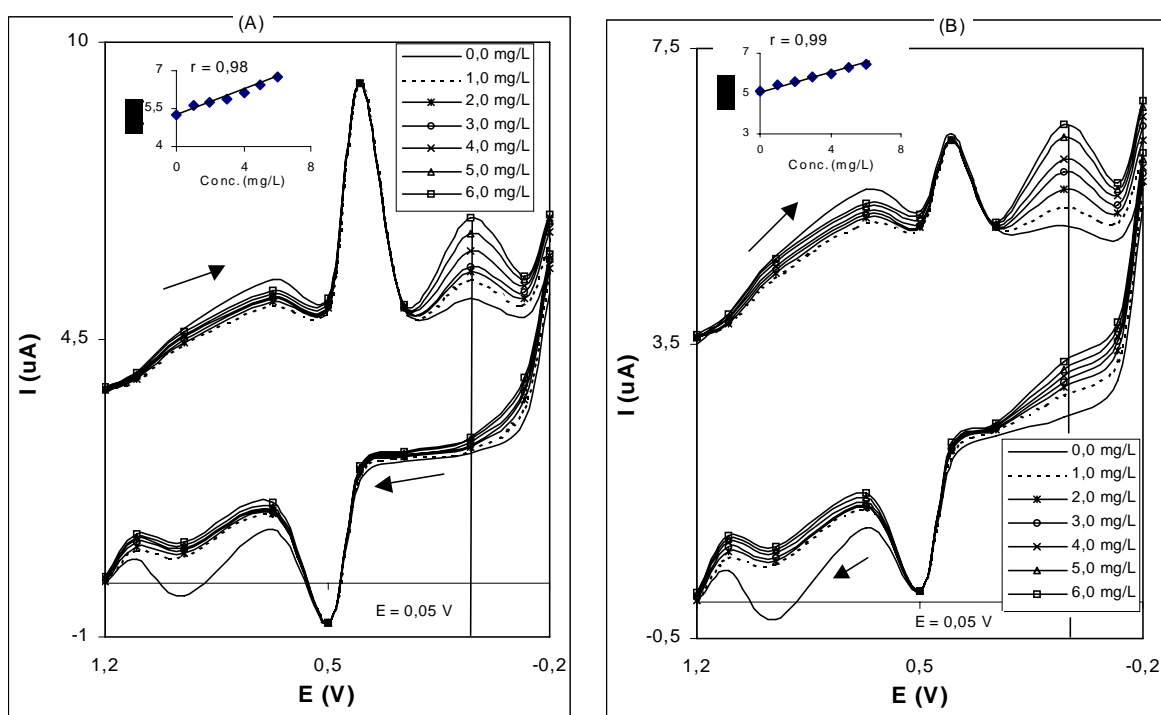


Figura 24. Voltamogramas da ametrina (A) e terbutrina (B) em KCl 0,10 M pH 3,0 com eletrodo de Au em varredura catódica entre 1,20 V e -0,20 V com $v = 200 \text{ mV/s}$.

Pelas análises feitas com o eletrodo de ouro pode-se perceber que tanto a cisteína como o etanotiol parecem seguir o mesmo comportamento frente a este eletrodo, tanto em pH alcalino como em pH ácido. Isto pode ser visto pela proximidade dos potenciais de pico de corrente encontrados para estas duas espécies. Entretanto, este eletrodo se mostrou mais sensível para o etanotiol do que para a cisteína. A ETU também aparenta ter o mesmo comportamento que os dois analitos citados, no entanto, isto só ocorre em pH alcalino, que provavelmente esta espécie necessita de protonação para disponibilização do grupamento tiol e posterior reação com o eletrodo. Já as tiotriazinas reagem diferentemente aos outros analitos detectados, com o eletrodo de ouro, em que necessitam de condições favoráveis (pH ácido) para reação com este metal. Este fato pode ser visto pelo valor do potencial de pico de corrente redox apresentado por estas espécies.

4.3 Reação do analito com o modificador em solução

Esta etapa do trabalho visa identificar a interação dos compostos usados como agentes modificadores, o DTNB, o OPA, o $\text{Cu}(\text{acac})_2$, o NPNa e a FCTA, frente aos diferentes analitos propostos. Para isso, inicialmente, análises espectrofotométricas foram feitas, como critério de avaliação da ocorrência de interação entre as espécies envolvidas. A espectrometria de absorção molecular é uma metodologia de fácil execução e fornece fortes indicativos da interação entre espécies químicas pela leitura das bandas de absorvância dos compostos presentes em solução.

4.3.1 Comportamento espectrofotométrico dos modificadores

Estes compostos, DTNB, OPA, Cu(acac)₂, o NPNa e FCTA, usados como modificadores são compostos que apresentam cor e portanto absorvem na região do visível, porém é um sinal débil, insignificante em relação ao sinal que aparece na região do UV que é um sinal forte, mostrando a ocorrência de uma forte absorção nesta região, sendo este sinal então escolhido para ser avaliado neste estudo.

Os ensaios espectrofotométricos objetivaram a avaliação prévia da interação dos modificadores e analitos pela análise das bandas geradas no espectro de absorção. Assim, leituras de absorvância das espécies eram feitas comparativamente, com solução do modificador, com solução do analito e com solução em que ambos estão presentes.

4.3.1.1 Comportamento espectrofotométrico do DTNB

O DTNB é insolúvel em água e, portanto, as análises espectrofotométricas para este composto foram feitas em solução de ACN, numa concentração de 10^{-5} M. Sendo as leituras comparativas, todos os analitos também estavam em solução de ACN numa concentração de 10^{-5} M.

A Figura 25 apresenta em destaque o espectro do DTNB mostrando bandas de absorvância na região entre 200 e 400 nm e em escala menor estão os espectros comparativos do modificador, dos analitos e da solução em que ambos estão presentes.

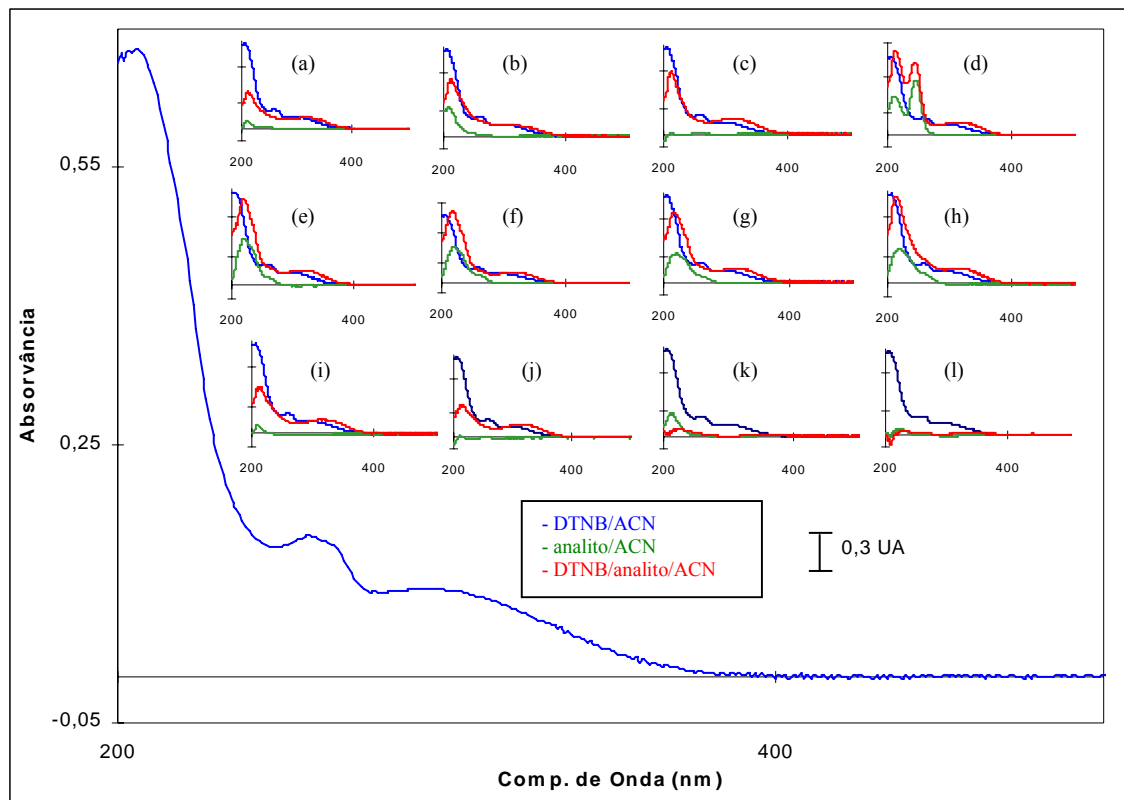


Figura 25. Espectro do DTNB em solução de ACN e concentração de 10^{-5} M, com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm. (a) Na_2S ; (b) etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) ametrina; (f) desmetrina; (g) terbutrina; (h) prometrina; (i); molinato; (j) dialato; (k) butilato; (l) trialato.

Pela figura pode-se observar a alteração na altura da banda de absorvância quando ambas espécies, modificador e analito, estão presentes em solução, em relação às bandas de absorvância destas espécies independentemente. Isto possivelmente se deve a reações ocorridas entre os compostos colocados em contato. A partir destes dados pode-se afirmar que o DTNB é um composto de interesse para ser investigado na modificação de

superfícies dos eletrodos na determinação dos analitos propostos pela variação da intensidade de alteração não só das suas bandas no espectro de absorvância, como nas bandas dos compostos sulfurados analisados. Esta observação sugere a interação entre estes compostos considerando que na literatura encontram-se determinações espectrofotométricas de alquiltióis com o reagente de Ellman (ácido 5,5',ditiobis 2-nitrobenzóico) [13]. Com este reagente o alquiltiol forma um complexo, de coloração amarela, conforme é mostrado na reação abaixo. Este complexo pode ser detectado espectrofotometricamente em 330 nm.

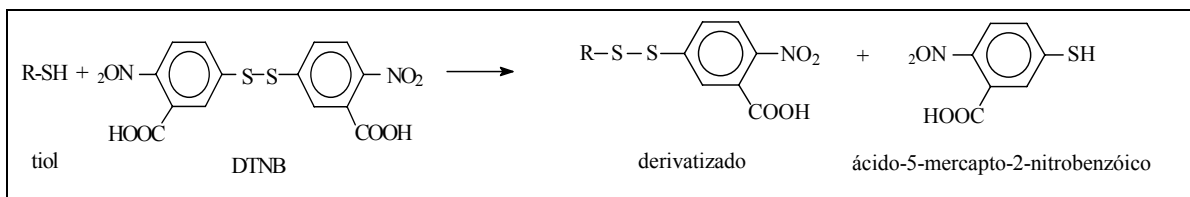


Figura 26. Esquema da reação do DTNB com o tiol [13].

4.3.1.2 Comportamento espectrofotométrico do OPA

O OPA também se mostrou insolúvel em água, assim, as leituras espectrofotométricas para este composto foram feitas com solução do OPA numa concentração de 10^{-5} M, em ACN. Para este agente modificador, da mesma maneira que para o DTNB, fez-se leituras comparativas de absorvância em que todos os analitos estavam em solução de ACN numa concentração de 10^{-5} M.

A Figura 27 mostra em destaque o espectro do OPA em que aparecem bandas de absorvância na região entre 200 e 400 nm e em menor escala os

espectros comparativos do agente modificador, dos analitos e da solução em que ambos estão presentes.

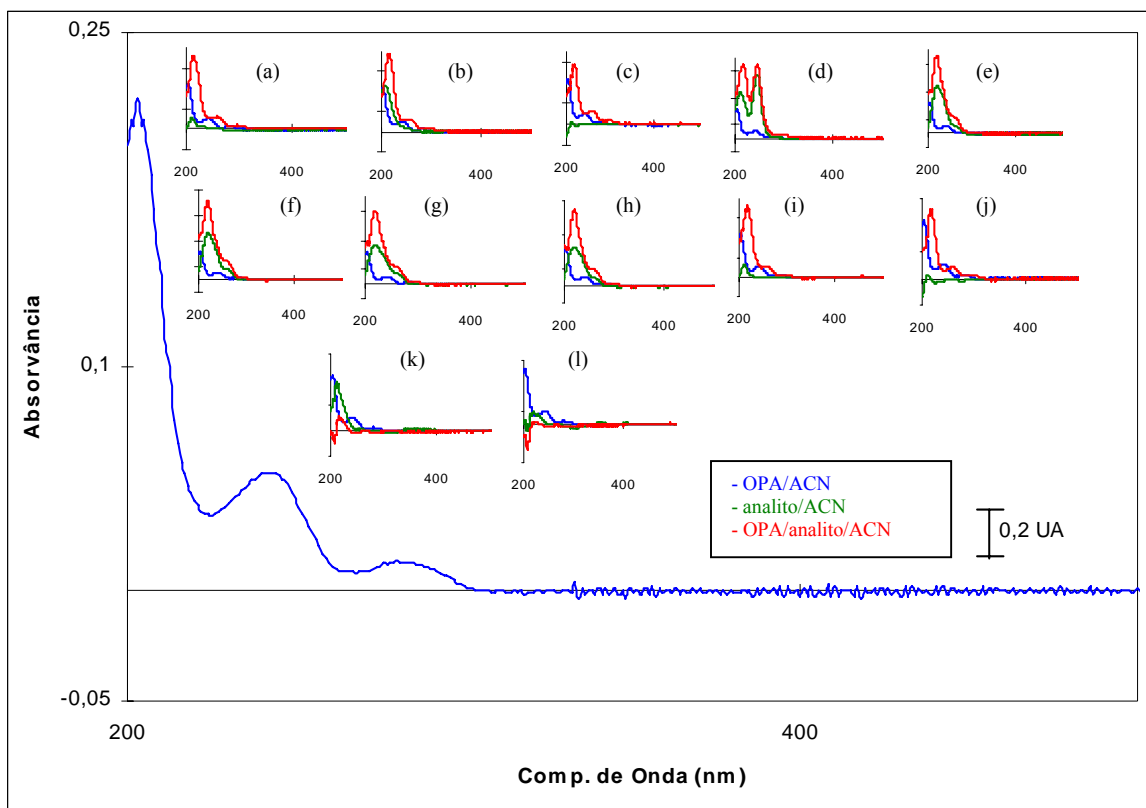


Figura 27. Espectro do OPA em solução de ACN e concentração de 10^{-5} M, com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm. (a) Na_2S ; (b) etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) ametrina; (f) desmetrina; (g) terbutrina; (h) prometrina; (i) molinato; (j) dialato; (k) butilato; (l) trialato.

Para a avaliação do OPA, assim como o DTNB, pode-se observar que este composto interage com os analitos, tendo em vista a variação da intensidade das bandas de absorvância quando o OPA está presente na solução juntamente com o analito, em relação às bandas de absorvância obtidas nos espectros de cada espécie separadamente. Este fato está de acordo com

literatura, em que análises de fluorescência utilizam o OPA como derivatizante de alquiltióis. Na derivatização ocorre a formação de um complexo fluorescente entre alquiltióis e o OPA, conforme apresentado no esquema da figura 28, permitindo a detecção por fluorescência [67] ou com menor sensibilidade por espectrofotometria na região do UV. Assim, o OPA torna-se efetivamente atrativo como uso na modificação de eletrodos para identificação de compostos que possuem enxofre nas suas moléculas.

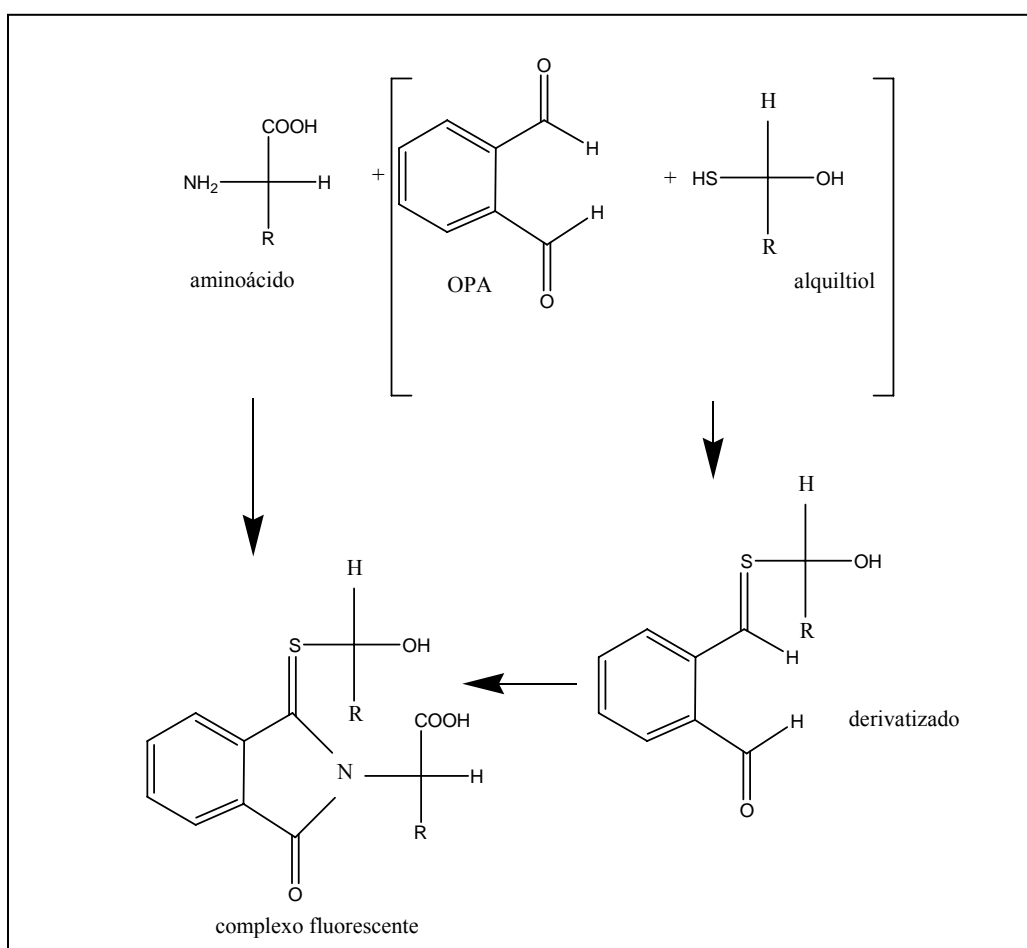


Figura 28. Esquema da interação do OPA com o alquiltiol [67].

4.3.1.3 Comportamento espectrofotométrico do $\text{Cu}(\text{acac})_2$

O $\text{Cu}(\text{acac})_2$, assim como o DTNB e o OPA, também não é solúvel em água e, portanto, as soluções das leituras espectrofotométricas foram igualmente feitas em ACN. A concentração do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução era de 10^{-5} M. As soluções dos analitos usadas nesta investigação do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ foram idênticas às usadas nas análises espectrofotométricas dos modificadores já citados.

Da mesma maneira apresentada para os dois modificadores anteriormente, a Figura 29 mostra o espectro do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em que pode-se observar duas bandas de absorvância na região entre 200 e 400 nm e também os espectros comparativos da solução do modificador, da solução de cada analito e da solução em que modificador e analito estão presentes, em menor escala.

O espectro do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ apresenta duas bandas de absorvância de intensidades muito semelhantes, uma em 230 nm e a outra em 280 nm que sofrem alteração quando este composto está em contato com um dos analitos em solução de leitura. Deste modo, o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ também se mostrou interessante para uso como modificador de sensores eletroquímicos utilizados na determinação de compostos sulfurados, tendo em vista que ocorre interação entre ele e os analitos investigados. Isto pode ser observado pela alteração da intensidade das bandas inicialmente obtidas para as duas espécies independentes comparativamente quando ambos, modificador e analito estão na mesma solução.

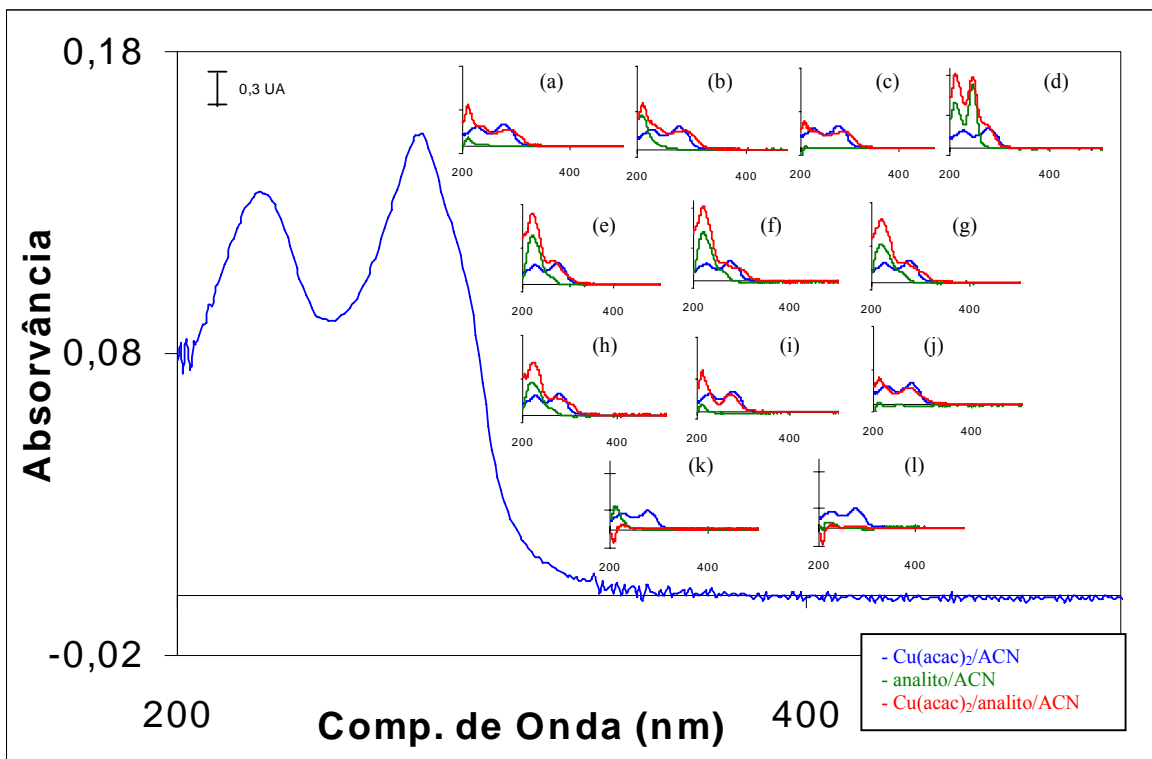


Figura 29. Espectro do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução de ACN e concentração de 10^{-5} M, com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm. (a) Na_2S ; (b) etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) ametrina; (f) desmetrina; (g) prometrina (h) terbutrina; (i); molinato; (j) dialato; (k) butilato; (l) trialato.

A literatura [172] mostra que grupamentos tiólicos podem ser adicionados a grupos carbonílicos como aldeídos e cetonas formando estruturas tioacetal conforme reação apresentada na Figura 30:

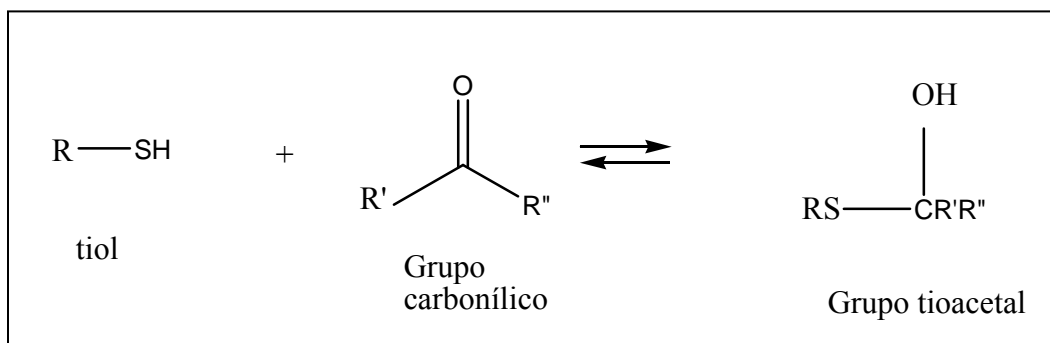


Figura 30. Esquema da formação de grupos tioacetal [172].

4.3.1.4 Comportamento espectrofotométrico do NPNa

O nitroprussiato é um grupamento químico muito utilizado como modificador de sensores eletroquímicos em estudos de determinação de diversos compostos químicos. A oxidação eletrocatalítica da dopamina, em que é utilizado um eletrodo de alumínio modificado com um filme de nitroprussiato de níquel [192], a oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico com o uso de um eletrodo de alumínio modificado com um filme de nitroprussiato de níquel [171]; a determinação de compostos sulfidrílicos com o uso de um eletrodo composto de pasta de carbono modificado com nitroprussiato de Fe (II) [44] são exemplos da aplicação desta espécie modificadora. Desta forma, a investigação do NPNa é de interesse para este estudo, uma vez que pesquisas comprovaram sua atuação como agente modificador para uso na determinação de compostos com enxofre na sua estrutura.

Dentre os modificadores investigados, somente o nitroprussiato é solúvel em água, com isso, as soluções de leitura de absorvância, tanto do

modificador como dos analitos, foram preparadas em H₂O purificada (Milli-Q) numa concentração de 10⁻⁵ M.

A Figura 31 apresenta o espectro do NPNa em com bandas de absorvância na região entre 200 e 300 nm e os espectros comparativos do modificador, dos analitos e da solução em que ambos estão presentes, em menor escala.

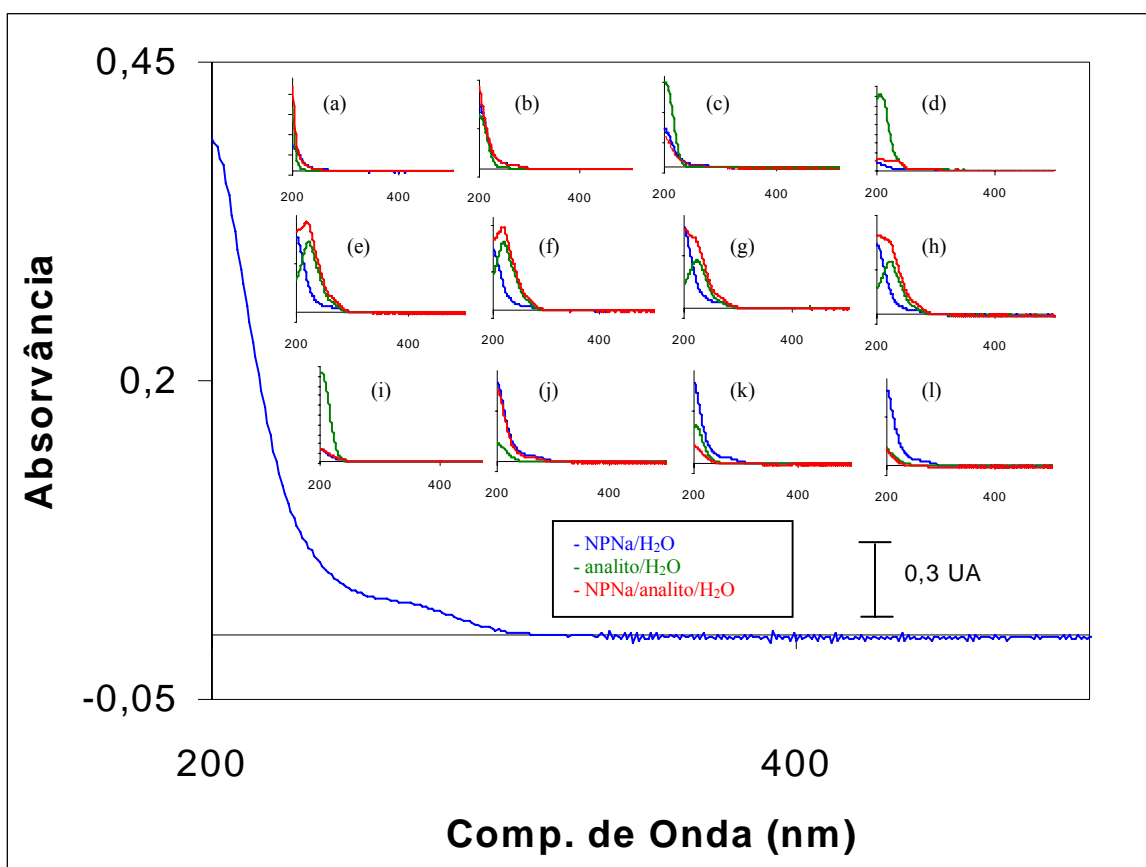


Figura 31. Espectro do NPNa em uma concentração de 10⁻⁵ M em H₂O purificada, com intervalo de leitura entre 200 à 600 nm (a) Na₂S; (b) etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) ametrina; (f) desmetrina; (g) terbutrina; (h) prometrina; (i); molinato; (j) dialato; (k) butilato; (l) trialato.

Os ensaios espectrofotométricos feitos para o NPNa mostram variação na intensidade das bandas quando os analitos estão presentes em solução juntamente com o modificador. Isto indica que este composto deve ser investigado mais especificamente para seu uso como modificador frente às espécies sulfuradas propostas.

4.3.1.5 Comportamento espectrofotométrico da FCTA

A FCTA é uma macromolécula de cor azul-esverdeada intensa, de difícil solubilização. Diferentes solventes orgânicos foram usados na preparação da solução deste composto: butanol, tetracloreto de carbono, hexano, ACN e DMSO. A solubilização só foi possível em DMSO. Neste solvente utilizou-se uma concentração 10^{-5} M de FCTA. Nesta concentração a solução apresentava coloração muito intensa, impossibilitando as leituras espectrofotométricas. Para isto, foi necessário diluir a solução preparada. O procedimento adotado foi fazer uma diluição de 1:1 com água purificada do Milli-Q. As soluções de leitura dos analitos foram preparadas usando o mesmo procedimento, em que soluções de concentração de 10^{-5} M em DMSO eram diluídas em água purificada do Milli-Q na proporção de 1:1.

Da mesma maneira apresentada para os demais agentes modificadores, a Figura 32 mostra em destaque o espectro da FCTA em que se observa uma banda de absorvância na região entre 200 e 300 nm e em menor escala aparece os espectros comparativos dos analitos, da FCTA e da solução em que ambos se encontram em solução.

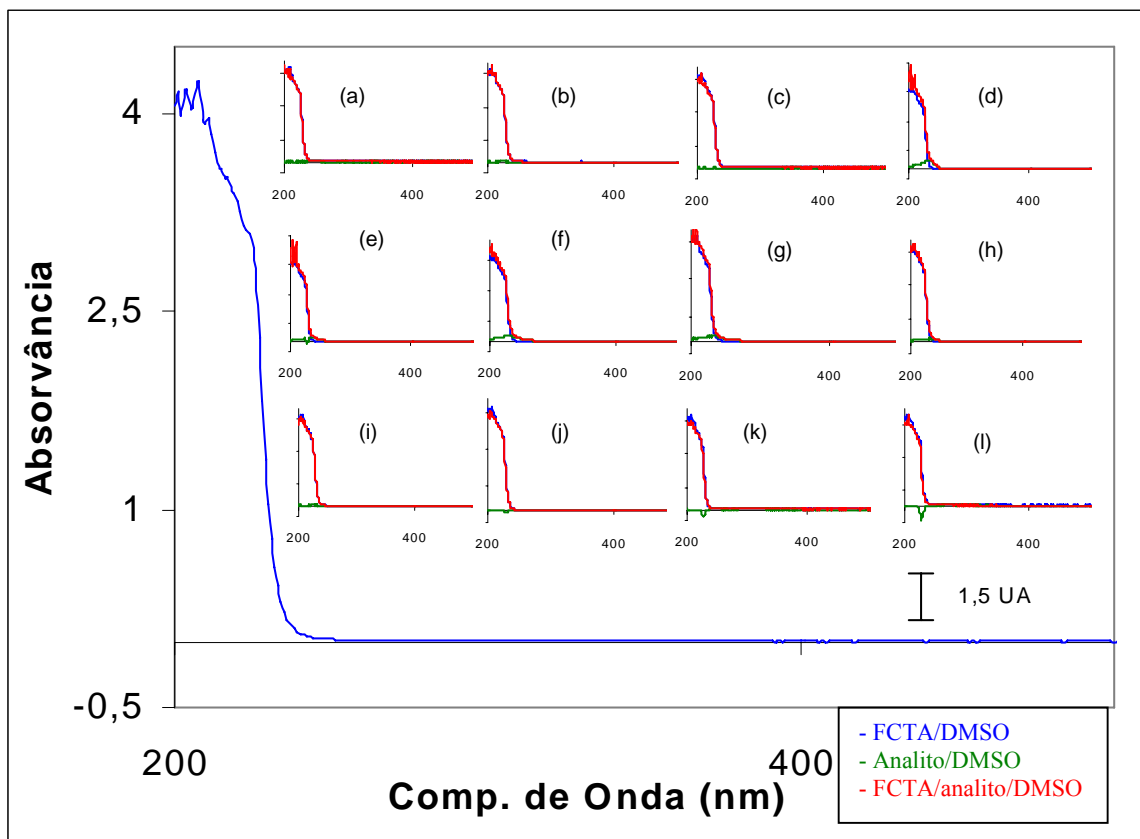


Figura 32. Espectro da FCTA em solução de DMSO e concentração de 10^{-5} M, diluída 1:1, com intervalo de leitura entre 200 à 500 nm (a) Na_2S ; (b) etanotiol; (c) cisteína; (d) ETU; (e) ametrina; (f) desmetrina; (g) prometrina; (h) terbutrina; (i); molinato; (j) dialato; (k) butilato; (l) trialato.

Tendo em vista que a FCTA, possui uma coloração azul-esverdeada intensa, e ser de difícil solubilização, a solução de leitura espectrofotométrica ficou com uma concentração final de $0,50 \times 10^{-5}$ M, que foi inferior aos demais modificadores investigados, e mesmo assim a análise do espectro de absorvância ficou bastante comprometida por conter valores altos na região entre 200 e 240nm. Embora a avaliação do espectro tenha sido prejudicada

pela intensidade de suas bandas, muitos trabalhos apresentados pela literatura utilizam compostos desta classe na modificação de sensores eletroquímicos, como é o caso do uso de microeletrodo de platina modificado via eletropolimerização da tetraminofalocianina de cobre (II) para uso como detector amperométrico de tiocompostos em amostras de sangue humano [164]; como a modificação de um eletrodo de carbono vítreo pela eletropolimerização da tetraminofalocianina de cobalto [39, 51], como o uso de um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de cobalto em análises de determinação de aziprotrina [37], da oxidação eletrocatalítica do ácido tioglicólico [38] e a cisteína, [39,165] deste modo, a avaliação da interação deste composto com as espécies sulfuradas selecionadas deve ser investigada por outros métodos.

Frente aos espectros de absorção molecular obtidos pode-se avaliar a interação das espécies, analito e modificador, pela alteração das bandas de absorvância sendo que, quando ambos, analito e modificador encontram-se presentes na mesma solução ocorre variação da intensidade destas bandas e não da posição delas no espectro. Isto pode ser visto na Figura 33 para o caso do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em relação ao molinato. Para as demais espécies investigadas nesta etapa do trabalho, comportamento semelhante foi observado.

Na avaliação da possível interação entre analitos e modificadores os valores absolutos das intensidades não são importantes e sim a variação relativa destas bandas após a adição dos analitos.

As espécies modificadoras que nos ensaios espectrofotométricos não mostraram alterações nos seus espectros na presença dos analitos não devem ser descartadas de um ensaio eletroquímico, considerando que o produto da interação entre estes dois compostos pode não apresentar bandas no espectro de absorvância.

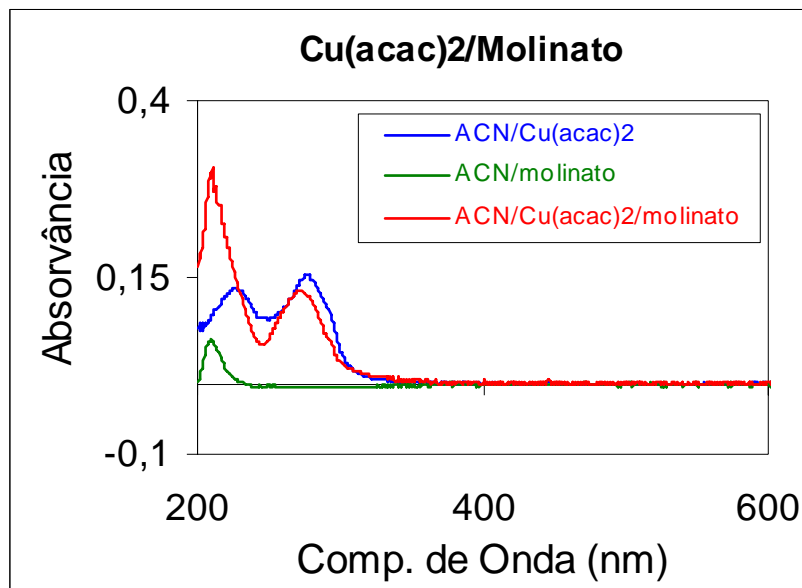


Figura 33. Espectros de absorvância molecular para o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e molinato independentemente e ambos em solução de ACN numa concentração de 10^{-5} M com intervalo de leitura entre 200 à 700 nm.

Considerando que o produto resultante da reação entre modificador e analito não seja solúvel no meio, isto poderia implicar em não estar disponível eletroquimicamente para apresentar reação redox.

Outra possibilidade é o produto da reação do modificador e analito ficar adsorvido sobre a superfície do eletrodo mascarando ou até mesmo impossibilitando a determinação da espécie.

4.4 Comportamento dos analitos com eletrodo de amálgama Ag/Hg

Uma alternativa de uso do eletrodo modificado foi a construção de um eletrodo de amálgama de Ag, em que após a limpeza e ativação da superfície da Ag, o eletrodo era mergulhado num pequeno poço de Hg sob agitação por 15 segundos obtendo-se uma superfície uniforme. Este eletrodo foi submetido a varias ciclagens de potencial no intervalo de trabalho até que o voltamograma fosse reproduzível. Ensaio com os analitos foram realizados diretamente nesta superfície, e muitos apresentaram resultados satisfatórios, inclusive a ETU que não foi possível a detecção no modo HMDE nestas condições de trabalho.

4.4.1 Comportamento da cisteína com o eletrodo Ag/Hg

A seguir, a Figura 34 mostra o resultado dos ensaios feitos para a cisteína com este eletrodo, onde podemos observar o pico de corrente para este analito tanto em pH ácido como alcalino. Este analito mostra comportamento semelhante ao encontrado com o eletrodo de Hg no modo HMDE, porém numa região mais anódica. Pelos voltamogramas obtidos para a cisteína, pode-se observar picos de corrente bem definidos e com boa sensibilidade para esta superfície. Da mesma maneira que para o eletrodo de Hg, esta espécie apresenta sinal voltamétrico em potencial mais catódico em pH alcalino, entretanto, com o eletrodo Ag/Hg a sensibilidade em valor de pH 10,0 foi muito superior ao encontrado em pH 3,0.

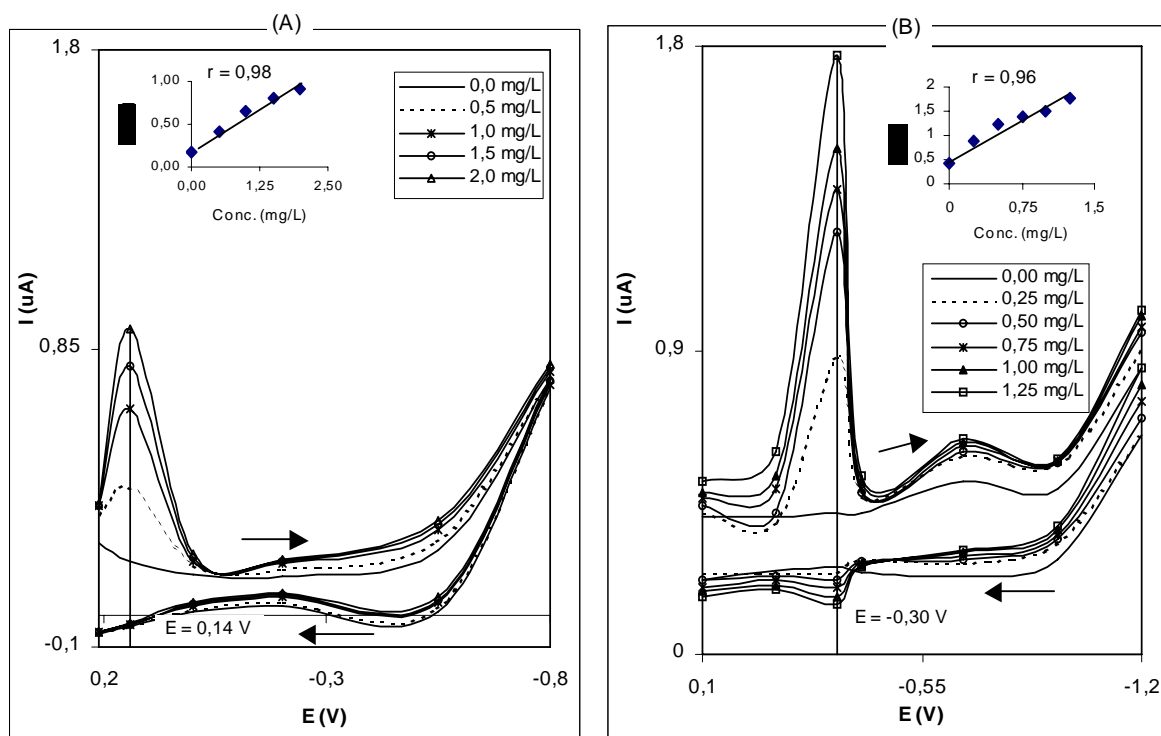


Figura 34. Curvas Voltamétricas para a cisteína em KCl 0,10 M pH 3,0 (A) e 10,0 (B) com eletrodo Ag/Hg num intervalo de varredura entre 0,20 V e $-0,8$ V e 0,10 V e $-1,20$ V, respectivamente, com $v = 200$ mV/s.

4.4.2 Comportamento da ETU com o eletrodo Ag/Hg

Análises realizadas com a ETU e o eletrodo Ag/Hg podem mostrar que esta superfície é sensível a este analito, observando-se sinal voltamétrico tanto em meio ácido como alcalino, com boa resolução dos sinais, conforme pode ser visto na Figura 35. Nestas condições de trabalho (KCl 0,10 M, e em pH 3,0 e 10,0) isto não foi possível com o HMDE e, com o eletrodo de Ag a sensibilidade ficou muito abaixo da encontrada com este eletrodo. Pelas curvas voltamétricas obtidas para esta espécie, com o Ag/Hg, percebe-se que a

sensibilidade foi superior para pH alcalino, com $r = 0,93$ para as adições crescentes do analito na célula voltamétrica.

Estes resultados se assemelham no formato dos picos de corrente, aos encontrados por Carvalho e col. [184] em que a determinação da ETU foi realizada em HMDE em meio de solução tampão de borato em pH 9,0. Entretanto, neste estudo a espécie não foi detectada com pré-concentração no eletrodo de Hg (HMDE) antes da varredura de potencial.

A partir destes resultados observa-se o eletrodo Ag/Hg se mostra uma alternativa simples e de fácil obtenção para a determinação direta da ETU em solução de KCl 0,10 M.

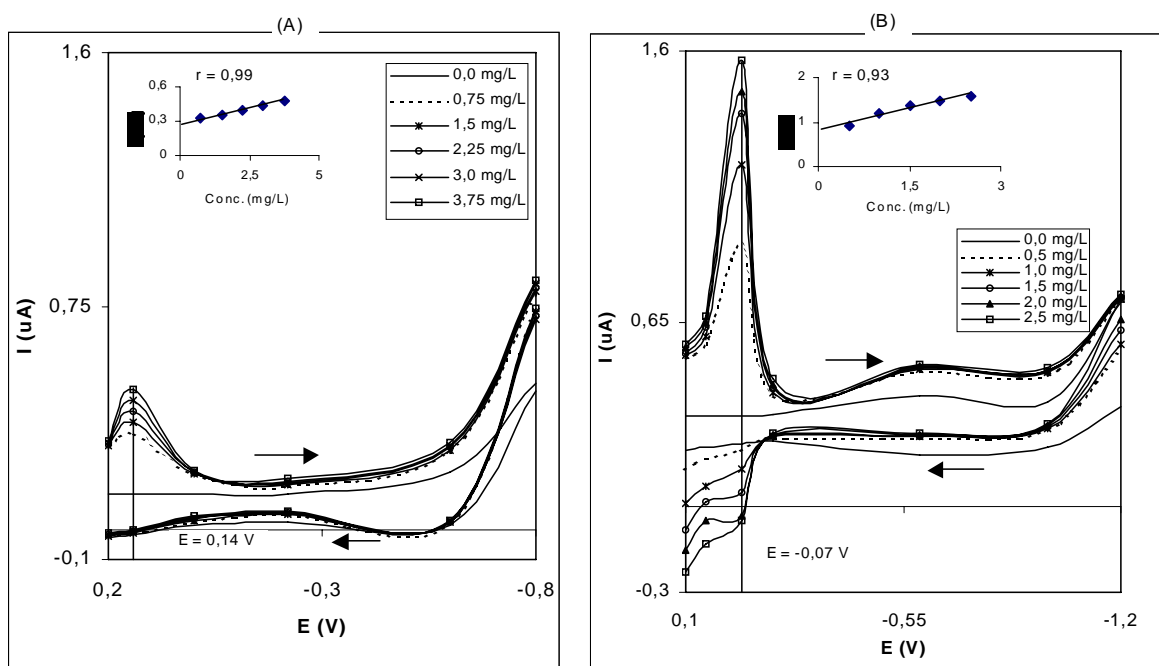


Figura 35. Curvas Voltamétricas para a ETU em KCl 0,10 M em pH 3,0 (A) e pH 10,0 (B), com eletrodo Ag/Hg com varredura catódica entre 0,20 V e - 0,80 V e 0,10 V e -1,20 V, respectivamente, com $v = 200 \text{ mV/s}$.

4.4.4 Comportamento do etanotiol com o eletrodo Ag/Hg

O eletrodo Ag/Hg também foi sensível para o etanotiol, em pH 10,0, em que podemos observar pico de corrente num potencial de $-0,40$ V vs ECS. O sinal voltamétrico obtido, para esta espécie, se apresenta com boa definição na forma do pico e é proporcional à concentração da espécie em solução, na faixa de $0,375$ mg/L a $1,875$ mg/L, com $r = 0,98$, como pode ser visto na Figura 36.

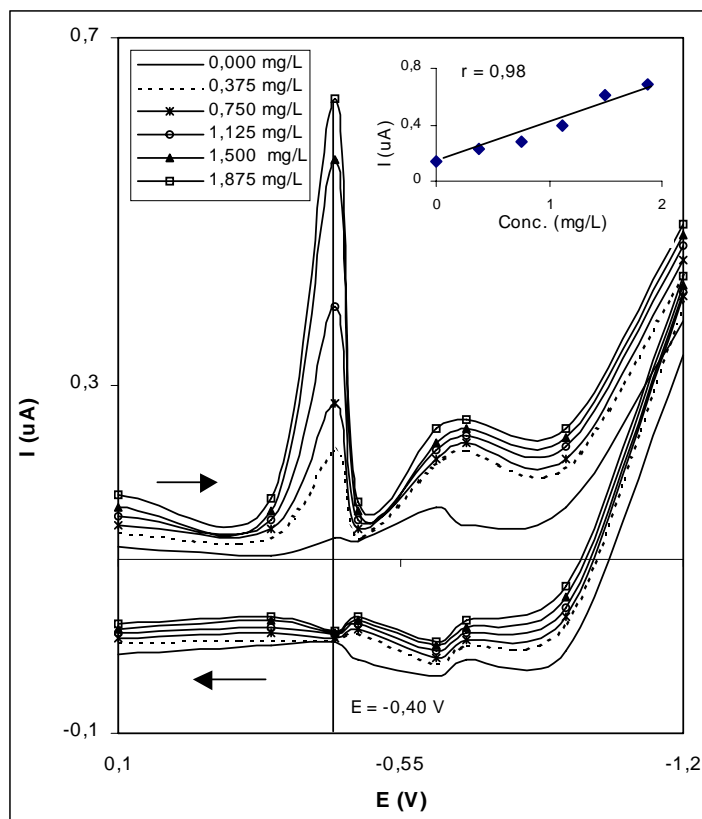


Figura 36. Voltamogramas para o etanotiol com o eletrodo de Ag/Hg em KCl 0,10 M pH 10,0 num intervalo de potencial entre 0,10 V e $-1,20$ V vs ECS com velocidade de varredura de 200 mV/s.

Este comportamento do etanotiol foi observado tanto no eletrodo de Hg como nos eletrodos de Ag e Ag/Hg, em pH alcalino, inclusive o potencial de pico de corrente é praticamente o mesmo para os três diferentes eletrodos. Isto sugere que este tiocomposto reage de maneira semelhante nas superfícies dos eletrodos estudados.

4.4.4 Comportamento das tiotriazinas com o eletrodo Ag/Hg

Para as tiotriazinas, experimentos realizados com o eletrodo Ag/Hg apresentam sinal voltamétrico na varredura catódica, em $-0,65$ V vs ECS. Pelas curvas voltamétricas obtidas, observou-se o mesmo comportamento eletroquímico apresentado com o HMDE, em que todas as espécies desta classe de herbicidas apresentam pico de corrente no mesmo potencial, conforme pode ser visto na Figura 37.

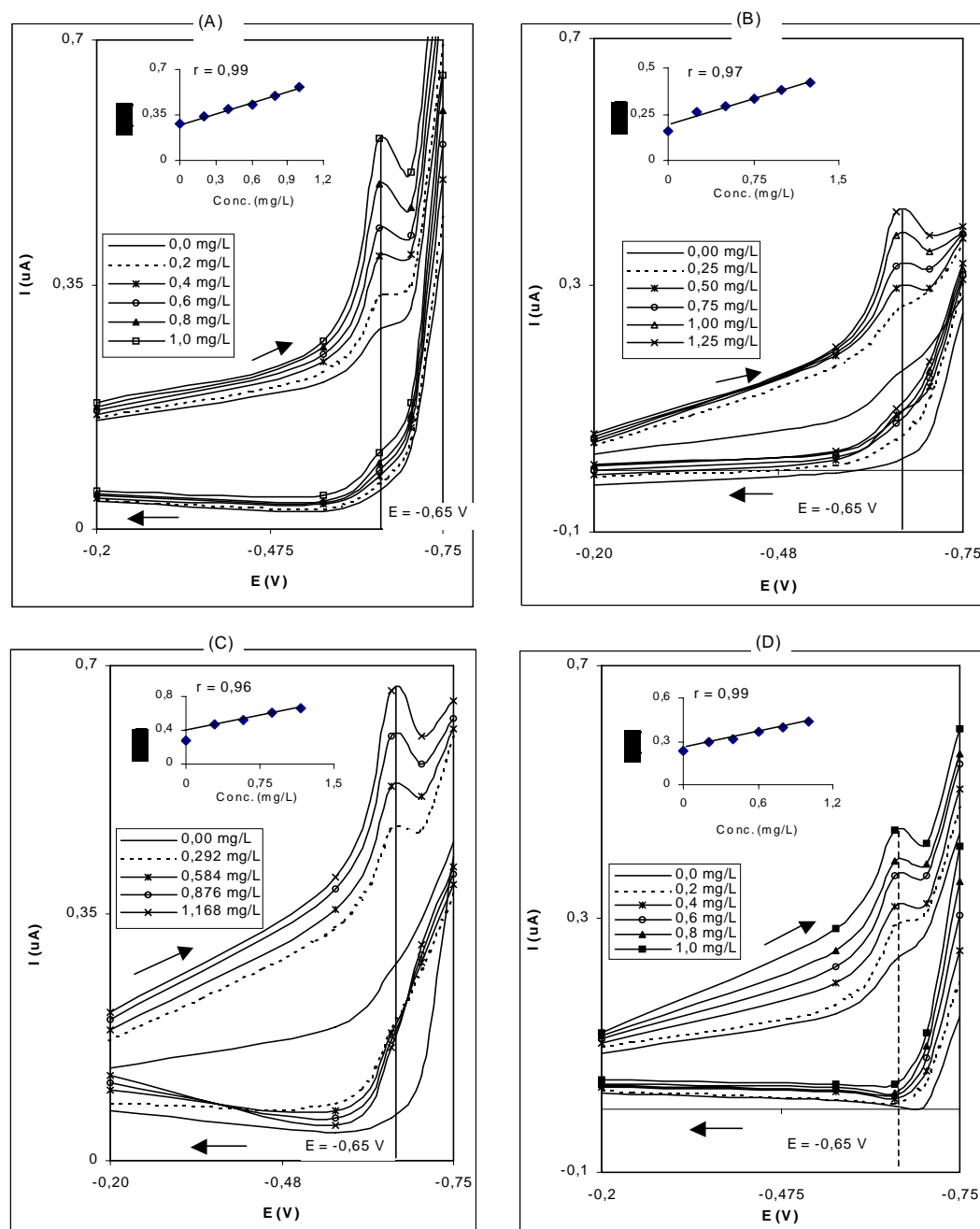


Figura 37. Curvas voltamétricas para as tiofiazinas, ametrina (A), desmetrina (B), prometrina (C) e terbutrina (D) com eletrodo Ag/Hg num intervalo de potencial entre -0,20 V e -0,75 V em KCl 0,10 M, pH 3,0 com velocidade de varredura de 200mV/s.

4.4.5 Comportamento dos tiolcarbamatos com o eletrodo Ag/Hg

Dos herbicidas da classe dos tiolcarbamatos testados somente o molinato e o dialato apresentaram sinais voltamétricos frente ao eletrodo Ag/Hg. Este fato se deve possivelmente a baixa solubilidade do butilato e do trialato, gerando soluções padrão de análise bastante diluídas. Outra provável causa da ausência de sinais nas análises voltamétricas, está relacionada com a alta volatilização destes dois últimos tiolcarbamatos citados, principalmente do trialato.

Pelos experimentos feitos, pode-se observar que tanto o molinato como o dialato apresentam sinal num potencial entre $-0,70\text{ V}$ e $-0,80\text{ V}$ vs ECS em pH 10,0, em que a reação eletródica é favorecida, conforme pode ser visto na Figura 38.

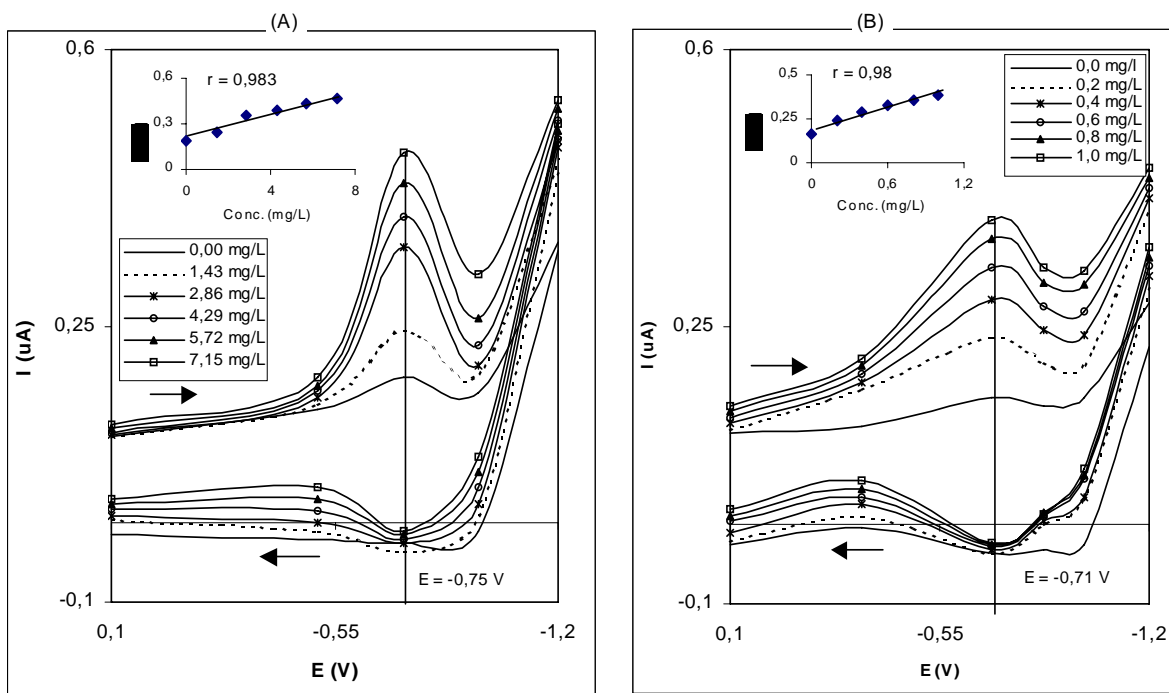


Figura 38. Voltamogramas do herbicidas tiolcarbamatos, (A) dialato e (B) molinato, com o eletrodo de Ag/Hg em KCl 0,10 M pH 10,0 num intervalo de potencial entre 0,10 V e $-1,20$ V vs ECS com velocidade de varredura de 200 mV/s.

4.4.6 Comportamento do sulfeto com o eletrodo Ag/Hg

O eletrodo Ag/Hg também foi sensível para o sulfeto, em pH 10,0, em que se observa um sinal voltamétrico num potencial de $-0,10$ V. Este sinal de corrente, obtido para o sulfeto, se apresenta com boa definição na forma do pico, sendo proporcional à concentração da espécie em solução, na faixa de 0,625 mg/L a 3,125 mg/L, porém aparenta uma sensibilidade inferior a encontrada para os outros analitos detectados, como pode ser visto na Figura 39.

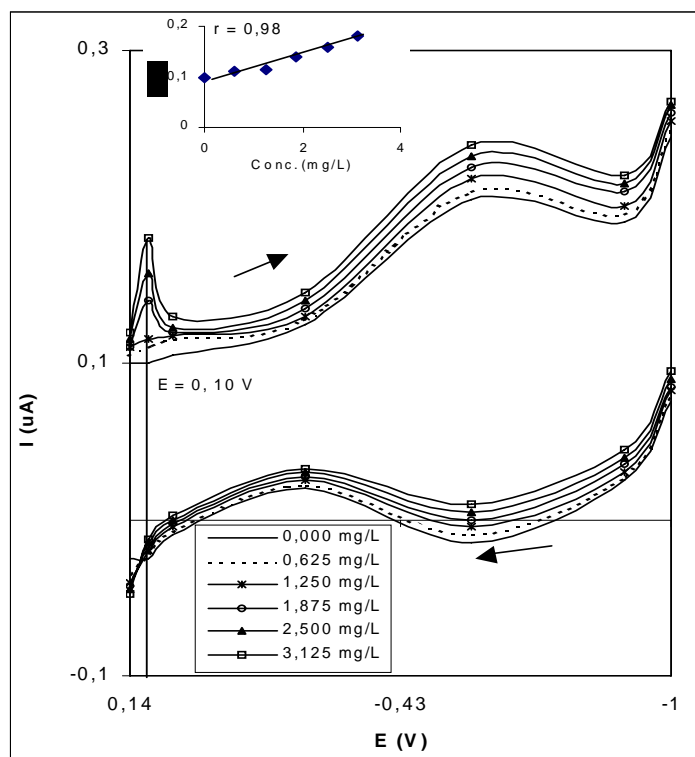


Figura 39. Curvas voltamétricas para o sulfeto de sódio em KCl 0,10 M e pH 10,0 com eletrodo de Ag/Hg, com varredura catódica e $v = 200$ mV/s

4.5 Reação dos analitos com eletrodos compostos

Quando não é possível visualizar a detecção da interação entre o modificador e a espécie analisada, uma alternativa para ser avaliada é a utilização dos eletrodos compostos, em que o eletrodo suporte é modificado pela incorporação direta do modificador na superfície conforme é muito bem esclarecido na literatura [193-202].

Para este trabalho, todos os agentes modificadores selecionados foram testados para a modificação com pasta de grafite, tanto usando óleo mineral (nujol) como aglutinante, como a compactação sob alta pressão.

Ensaio feitos com eletrodo de pasta de grafite modificado com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ apresentaram excelentes resultados para a determinação de etanotiol, sendo observado boa sensibilidade e o aumento do pico de corrente foi proporcional a concentração na célula voltamétrica, obtendo-se $r = 0,99$, conforme pode ser visto na Figura 40.

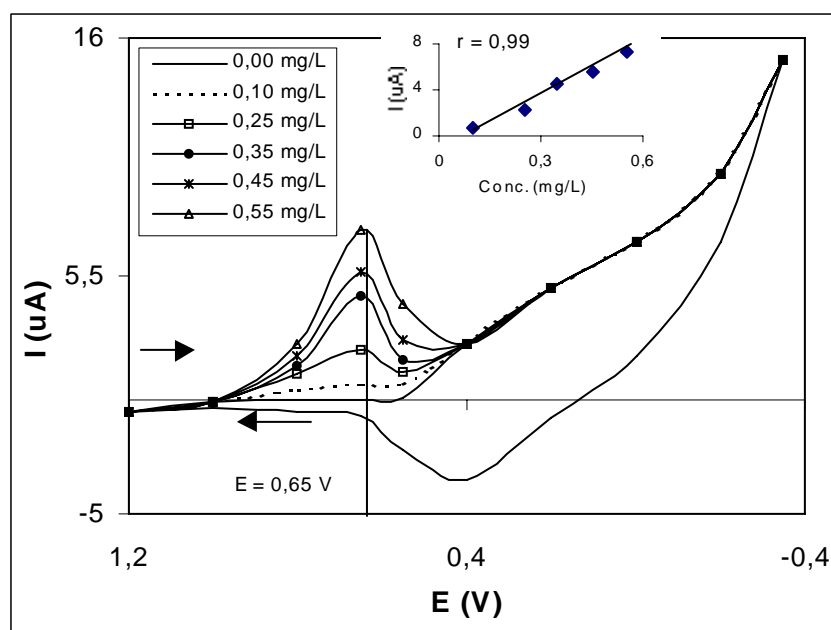


Figura 40. Voltamogramas cíclicos para o etanotiol em NH_4Cl 0,1 M, pH 8,0, com eletrodo de pasta de grafite modificado com $\text{Cu}(\text{acac})_2$, intervalo de potencial de varredura entre 1,2 V a $-0,35\text{V}$ e $v = 100 \text{ mV/s}$.

Contudo, estas análises são de difícil reprodutibilidade. Para os demais analitos e agentes modificadores, os ensaios realizados com eletrodo de pasta de grafite não apresentaram resultados satisfatórios, em que a maior parte dos

eletrodos compósitos não se mostrou sensível às espécies testadas. Estes fatos, podem estar relacionados com a pureza do grafite, que foi obtido pela pulverização de fornos de grafite, usados em espectroscopia de absorção atômica e também pela superfície não reprodutível dos eletrodos confeccionados.

4.6 Reação dos analitos com o modificador em solução com eletrodo Ag/Hg

Muitos ensaios foram realizados para dos diferentes eletrodos e modificadores frente aos analitos propostos, sendo que somente com eletrodo de AgHg e o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução pôde-se observar alteração no sinal voltamétrico para o sulfeto de sódio e para o etanotiol. Para os demais analitos e modificadores, ou não se observou mudança nos picos de corrente apresentados pelas espécies sulfuradas na presença do modificador, ou não se observou nenhum sinal do analito quando o agente modificador estava em solução.

4.6.1 Comportamento do sulfeto com eletrodo de Ag/Hg na presença do $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Os ensaios realizados em que o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ estava presente na solução, ficou evidente o aumento do pico de corrente para detecção do Na_2S , conforme mostra a Figura 41.

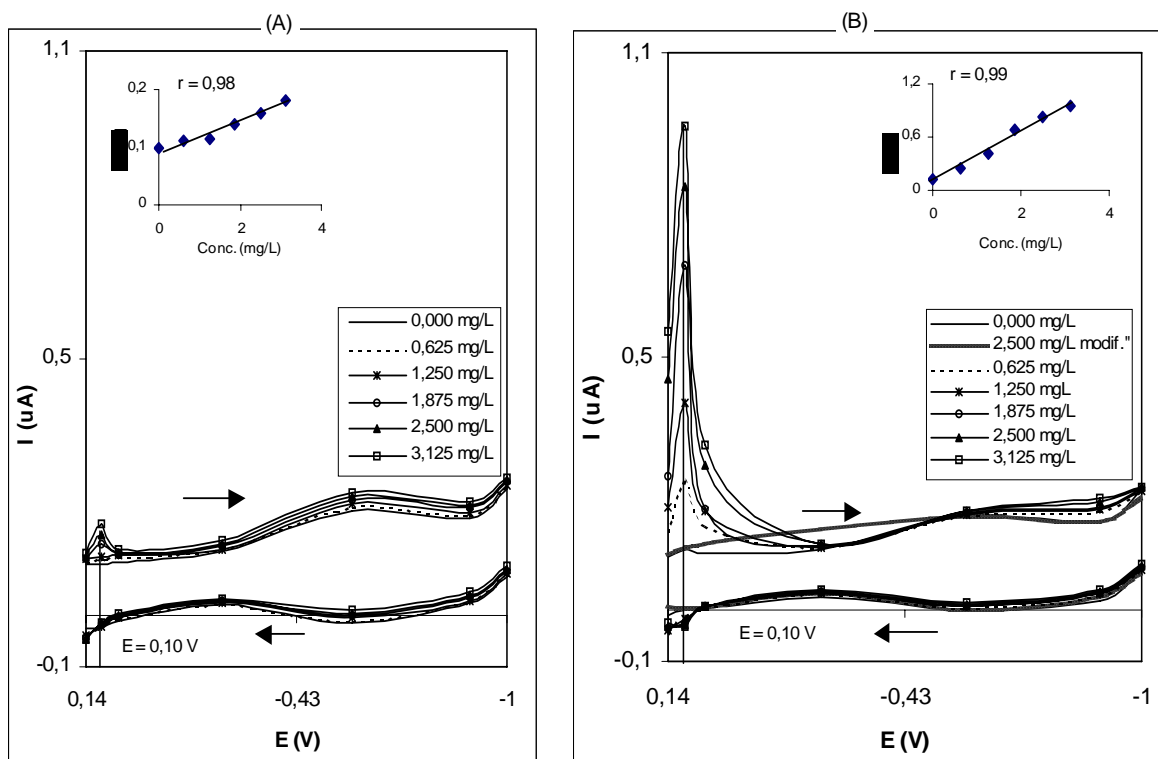


Figura 41. Voltamogramas cíclicos para o sulfeto de sódio em KCl 0,10 M e pH 10,0 com eletrodo Ag/Hg na ausência (A) e na presença (B) de 2,50 mg/L de Cu(acac)₂.

Pela figura pode-se observar que a sensibilidade da medida foi aumentada na proporção de 5 vezes o valor da corrente de pico da reação redox para o sulfeto com o eletrodo Ag/Hg na presença de 2,50 mg/L de Cu(acac)₂. Com isto, fica evidente a interação entre estas duas espécies, sendo então, responsável pelo aumento considerável do sinal voltamétrico, tornando assim, o Cu(acac)₂ um composto de interesse na determinação destes compostos sulfurados.

4.6.2 Comportamento do etanotiol com eletrodo Ag/Hg na presença do $\text{Cu}(\text{acac})_2$

O mesmo efeito apresentado para o sulfeto pôde ser visto para os ensaios feitos com o etanotiol. Também neste caso ocorreu um aumento na corrente de pico, em que o sinal voltamétrico ficou visivelmente superior quando o modificador está presente em solução, conforme pode ser visto na Figura 42.

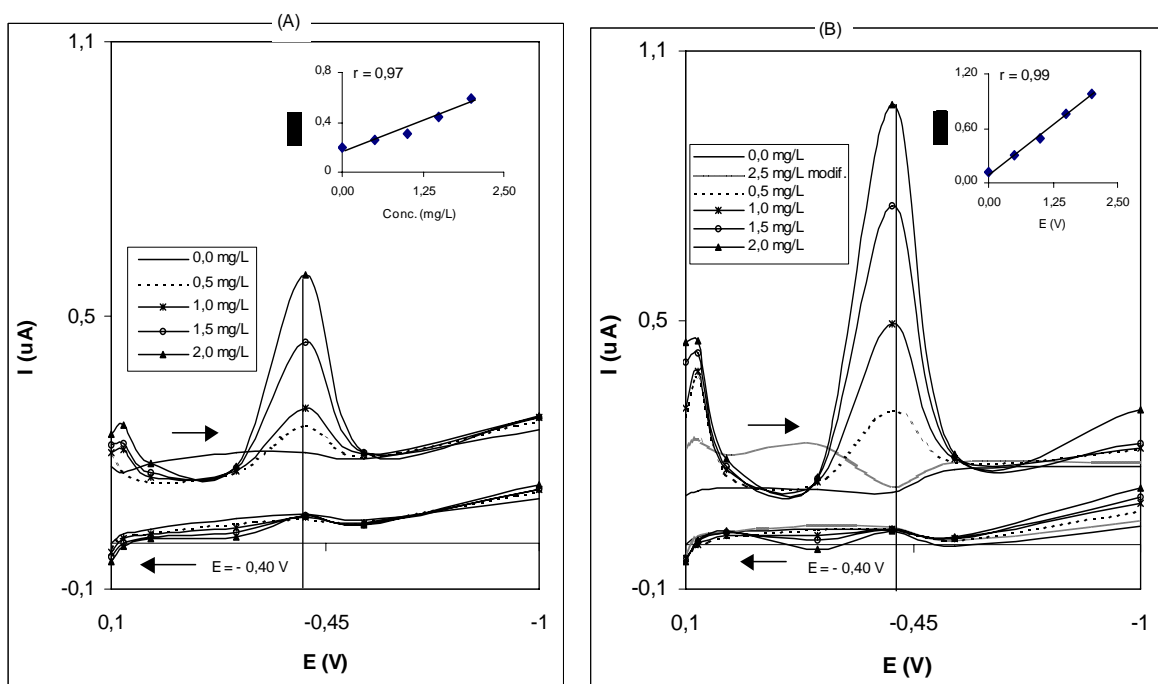


Figura 42. Voltamogramas cíclicos para o etanotiol em KCl 0,1 M e pH 10,0 com eletrodo Ag/Hg na ausência (A) e na presença (B) de 2,50 mg/L de $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

As medidas voltamétricas realizadas com o sulfeto e etanotiol na presença do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução, indicam a ocorrência de interação entre estas espécies e sugerem o uso do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como agente modificador. Isto

está demonstrado pelo significativo aumento da sensibilidade das medidas, tanto no caso do sulfeto, como do etanotiol, em que o valor da corrente de pico foi aproximadamente, cinco vezes maior para o sulfeto e praticamente o dobro do valor para o etanotiol, quando o suposto modificador se encontrava em solução.

4.7 Reação do modificador com a superfície do eletrodo e após com o analito

Nesta etapa do trabalho foram feitos ensaios usando a voltametria cíclica e os eletrodos modificados. Estes eletrodos foram obtidos pela eletroquimiosorção do modificador sobre a superfície limpa e pré-ativada do metal suporte. Para isto, alguns ensaios preliminares de determinação do pico de corrente de cada modificador foram realizados adicionando-se quantidades crescentes da solução padrão (1000 ppm) de cada modificador na célula de trabalho. Estes experimentos foram repetidos para os diferentes eletrodos sólidos selecionados, inclusive para a superfície do eletrodo Ag/Hg.

Para a construção dos eletrodos quimicamente modificados foram feitas várias tentativas de formação do filme modificador sobre a superfície dos eletrodos, sendo avaliados vários potenciais próximos ao pico de corrente apresentado pelo modificador em solução, para redução da espécie sobre a superfície do metal. Dentre as espécies testadas, somente o nitroprussiato de sódio adsorveu-se sobre a Ag e Ag/Hg, formando então, dois eletrodos modificados.

4.7.1 Eletrodo de Ag quimicamente modificado com NPNa

A modificação obtida com a Ag e o NPNa foi obtida pela aplicação de um potencial de $-0,25$ V durante dois minutos sob agitação constante, em que pode-se observar a formação de um filme com cor azul característico deste modificador sobre a superfície metálica [30, 45, 46, 48, 49, 56].

Devido a eletrodeposição do modificador, o intervalo de potencial de varredura ficou limitado a valores de no máximo $0,10$ V acima e abaixo do potencial de deposição. Assim, o intervalo de potencial de varredura para determinações com o eletrodo AgNPNa, eram potenciais anódicos que chegavam até no máximo em $-0,15$ V ou potenciais catódicos que chegavam até no máximo de $-0,35$ V. Esta precaução foi tomada no sentido de evitar a dessorção do filme modificador para a solução.

Resultados obtidos com este eletrodo modificado, AgNPNa, foram bons para a determinação da ETU em pH ácido, sendo observado um pico de corrente em $0,32$ V, proporcional a concentração da espécie na célula de trabalho, conforme pode ser visto na Figura 43.

Medidas feitas com o eletrodo de Ag não modificado, nas mesmas condições de trabalho e intervalo de potencial de varredura, mostraram a inexistência de pico de corrente para esta espécie. Este fato evidencia a ação modificadora do NPNa e sua interação com a ETU.

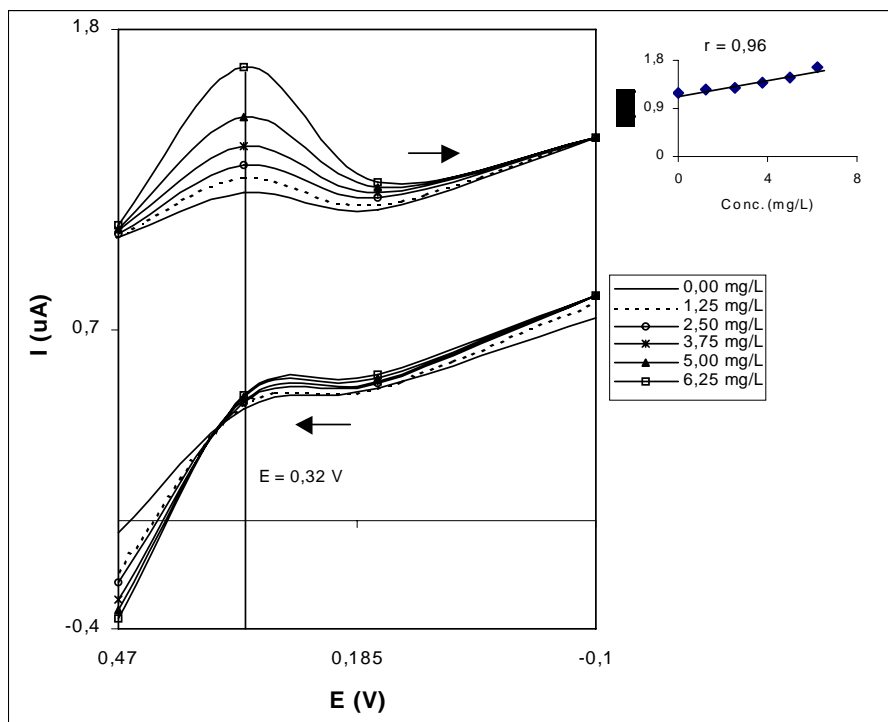


Figura 43. Voltamogramas cíclicos para a ETU em KCl 0,1 M e pH 3,0 com eletrodo modificado, AgNPNa, com intervalo de potencial entre 0,47 V e - 0,10 V e com velocidade de varredura de 100 mV/s.

Pode-se observar que os resultados obtidos com a superfície da Ag modificada apresentou um potencial diferente ao encontrado para o eletrodo de prata (ver seção 4.2.2.2) e as correntes de pico também foram ligeiramente superiores. Entretanto, as medidas feitas para a ETU com o eletrodo de Ag/Hg em pH ácido (ver seção 4.4.2) mostram sinais de corrente com melhor definição na forma dos picos, porém com menor sensibilidade em relação aos encontrados com o AgNPNa.

Este eletrodo modificado não se mostrou sensível para as demais espécies sulfuradas selecionadas.

Medidas feitas em pH alcalino mostraram instabilidade do filme modificador na superfície da Ag, o que provavelmente tenha provocado sua dessorção da superfície do eletrodo.

4.7.2 Eletrodo Ag/Hg quimicamente modificado com NPNa – (Ag/HgNPNa)

Este eletrodo modificado foi obtido pela aplicação de um potencial de $-0,10$ V durante três minutos, onde também foi observado a formação de um filme azul, característico do NPNa, sobre a superfície do eletrodo de Ag/Hg [30, 45, 46, 48, 49, 56].

O eletrodo modificado, Ag/HgNPNa, foi sensível para a ETU e as tiotriazinas em pH 3,0, dentre os analitos testados.

Da mesma maneira que para o AgNPNa, o intervalo de varredura ficou limitado, para evitar a dessorção do filme depositado, com potenciais anódicos chegando até $0,00$ V ou com potenciais catódicos chegando até $-0,20$ V *vs* ECS.

4.7.2.1 Comportamento da ETU com o eletrodo Ag/HgNPNa

Experimentos feitos para a ETU com este eletrodo em pH 3,0 apresentaram um pico de corrente em $-0,24$ V proporcional as adições na célula, com coeficiente de correlação linear de 0,98, mostrado na Figura 44.

Do mesmo modo que para o eletrodo AgNPNa, foram obtidos bons resultados para este analito com este eletrodo, porém a resolução do pico de

corrente é ruim (banda) em relação aos resultados obtidos com o eletrodo Ag/Hg para a ETU.

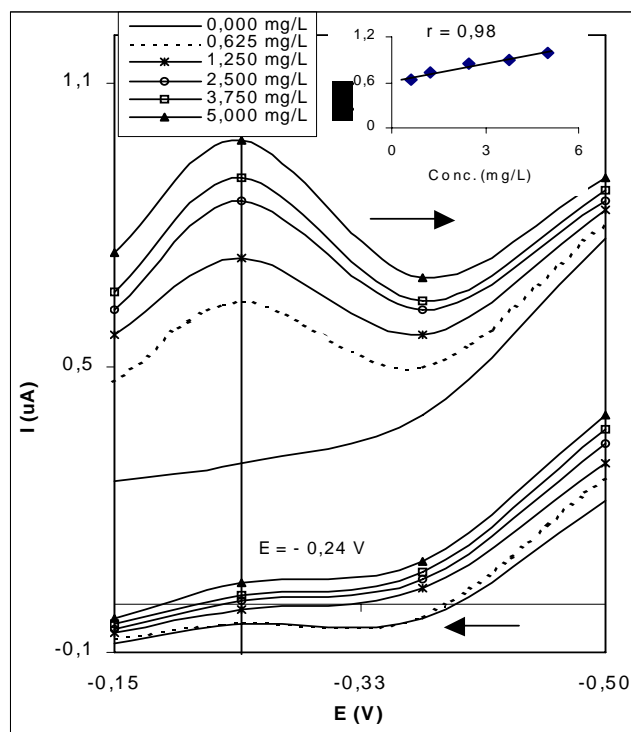


Figura 44. Voltamogramas cíclicos para a ETU em KCl 0,10 M e pH 3,0 com eletrodo modificado, Ag/HgNPNa, com intervalo de potencial entre $-0,15$ V e $-0,50$ V e com $v = 100$ mV/s.

4.7.2.2 Comportamento das tiotriazinas com o eletrodo Ag/HgNPNa

Medidas realizadas com as tiotriazinas e o eletrodo Ag/HgNPNa apresentaram uma maior sensibilidade na determinação destes herbicidas, em relação as medidas feitas com o eletrodo não modificado, em que o valor do sinal voltamétrico do pico de corrente é muito superior ao obtido com o

eletrodo não modificado (ver seção 4.4.3). A Figura 45 apresenta as curvas voltamétricas para as tiotriazinas obtidas com o eletrodo Ag/HgNPNa.

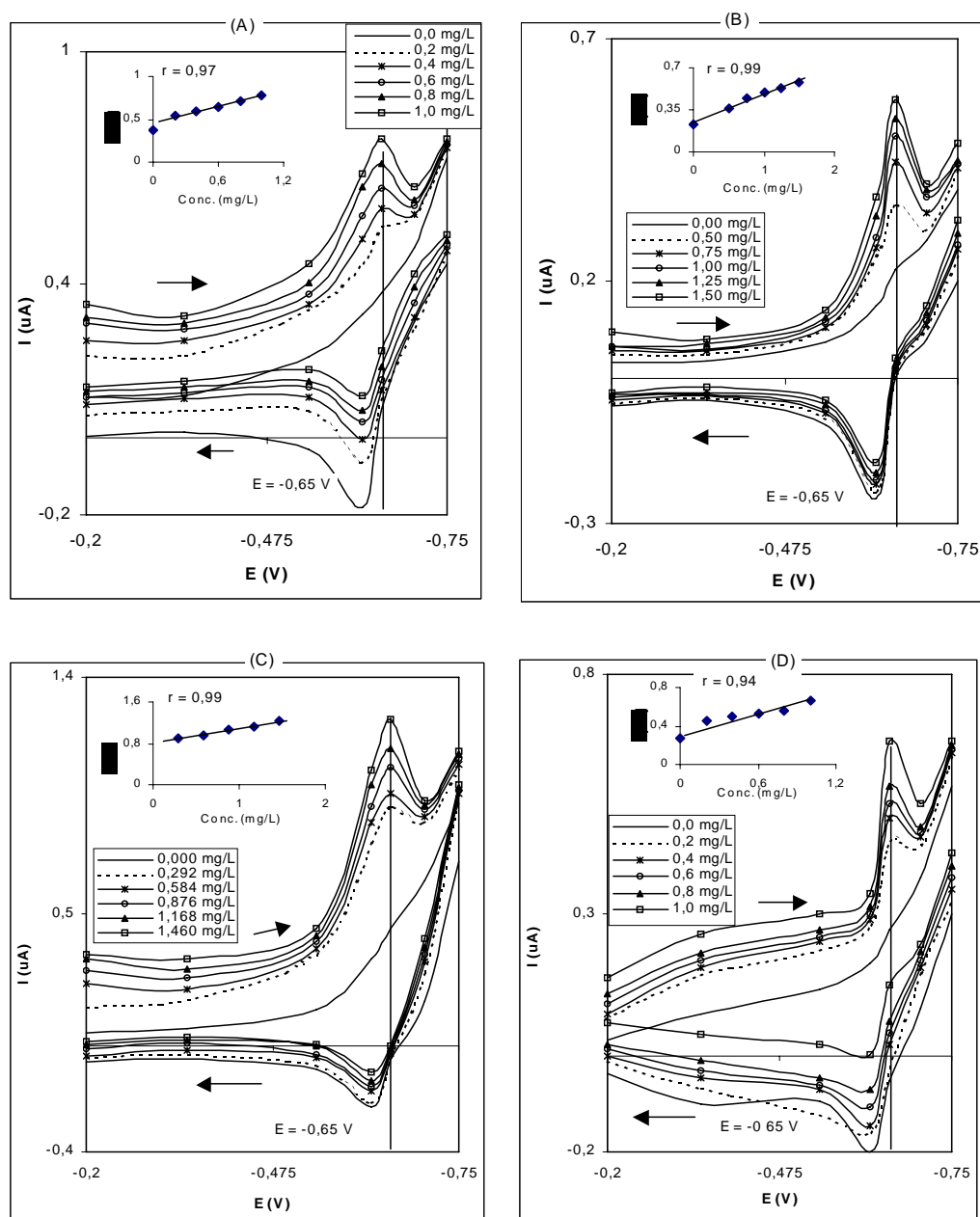


Figura 45. Voltamogramas cíclicos para as tiotriazinas, (A) ametrina, (B) desmetrina, (C) prometrina e (D) terbutrina em KCl 0,10 M e pH 3,0 com eletrodo modificado, Ag/HgNPNa, com intervalo de potencial entre $-0,20$ V e $-0,75$ V vs ECS e com $v = 100$ mV/s.

Pela figura pode-se observar que os sinais voltamétricos para os picos de corrente obtidos para as tiotriazinas, com o uso deste eletrodo modificado, além de serem superiores aos encontrados com o eletrodo não modificado correspondente, apresentam melhor resolução, com picos mais estreitos e definidos.

Os demais eletrodos e modificadores analisados não apresentaram resultados frente aos analitos propostos.

4.8 Avaliação dos resultados

Neste estudo medidas eletroquímicas de tiocompostos foram feitas em diferentes superfícies (eletrodos). Aqui será apresentada uma breve avaliação dos resultados obtidos para os diferentes analitos investigados. Embora o comparativo não tenha levado em conta a pré-concentração da espécie e as diferenças das técnicas eletroquímicas de análise e limite de detecção, a avaliação baseou-se nos valores de correntes obtidos em função da concentração do tiocomposto na célula voltamétrica. Para esta avaliação, os valores de potencial referentes aos ensaios feitos com o eletrodo de Hg foram convertidos do eletrodo de referência Ag/AgCl para o ECS, conforme escala de valores apresentada por Harris [182].

Para os valores de corrente apresentados nas tabelas mostradas nesta seção, foi subtraído o valor da corrente obtida pelo eletrólito (branco).

4.8.1 Tiotriazinas

As tiotriazinas foram detectadas com o eletrodo de Hg, Au, Ag/Hg e também com o Ag/HgNPNa, em pH 3,0 e com varredura catódica de potencial. Tendo em vista que esta classe de herbicidas segue o mesmo comportamento eletroquímico, escolheu-se a ametrina para representar esta classe de analitos. A Tabela 02 apresenta valores de corrente e potencial de pico redox obtidos para 1,0 mg/L de ametrina na célula voltamétrica com o intervalo de potencial de varredura respectivo para cada diferente eletrodo.

Tabela 02. Valores de corrente e potencial de pico, obtidos para 1,0 mg/L de ametrina na célula voltamétrica, em pH 3,0, para os diferentes eletrodos com seus respectivos intervalos de varredura.

Eletrodos	I (μ A)	$E_{(pico)}$ (V)	Intervalo de potencial de varredura (V)
HMDE	0,029	-0,93	-0,05 a -1,15
Au	0,250	0,05	1,20 a -0,20
Ag/Hg	0,280	-0,65	-0,20 a -0,75
Ag/HgNPNa	0,430	-0,65	-0,20 a -0,75

Apesar de que, pelos gráficos, os picos de melhor resolução foram observados com o eletrodo de Hg (HMDE), a tabela 02 mostra que o maior sinal obtido, em relação a concentração da espécie na célula voltamétrica, neste estudo para a detecção das tiotriazinas foi com o eletrodo modificado Ag/HgNPNa, embora o perfil dos potenciais aplicados sejam diferentes. Nesta tabela pode-se observar que o valor da corrente no pico redox para as

tiotriazinas com o eletrodo modificado Ag/HgNPNa foi superior aos demais obtidos pelos outros eletrodos, inclusive com o respectivo eletrodo não modificado, Ag/Hg.

4.8.2 Tiolcarbamatos

Para esta classe de herbicidas, apenas o molinato apresentou sinal voltamétrico com o eletrodo de Hg (HMDE) e Ag/Hg e o dialato com eletrodo de Ag/Hg. Para os ensaios feitos com o eletrodo de Ag/Hg, os dois tiolcarbamatos apresentaram o mesmo comportamento eletroquímico, como pode ser visto na figura 38. Assim, esta avaliação será feita em relação ao molinato.

A Tabela 03 mostra valores de corrente e potencial de pico obtidos para 0,4 mg/L do molinato em solução, frente aos eletrodos HMDE e Ag/Hg .

Tabela 03. Valores de corrente e potencial de pico obtidos para 0,4 mg/L de molinato, na célula voltamétrica, com os eletrodo HMDE e Ag/Hg.

Eletrodos	I (μ A)	E _(pico) (V)	Intervalo de potencial de varredura (V)	pH
HMDE	0,02	-0,20	-0,55 a 0,05	6,5
Ag/Hg	0,12	-0,71	0,10 a -1,20	10,0

Pela tabela podemos observar que o maior valor de corrente para a determinação do molinato foi obtida com o eletrodo de Ag/Hg. Com estes resultados o eletrodo Ag/Hg se mostra uma alternativa simples para a determinação direta destas espécies sulfuradas.

4.8.3 Cisteína

A cisteína foi determinada com eletrodo de Ag, Hg (HMDE), Au, e Ag/Hg, sendo que para os três últimos obteve-se sinal voltamétrico tanto em pH ácido como alcalino.

A Tabela 04 a seguir apresenta a corrente e o potencial de pico obtidos para a cisteína com os eletrodos de Hg, Ag, Au, Ag/Hg nos diferentes valores de pH.

A tabela nos mostra que para todos os eletrodos, com exceção da Ag, o sinal voltamétrico da cisteína é maior e aparece numa região de potencial mais catódica em pH alcalino do que em pH ácido, como foi descrito pela literatura com o eletrodo de Hg [186, 187].

Pela tabela pode-se observar que o maior valor de corrente em função da concentração da espécie na célula voltamétrica foi apresentada pelo eletrodo de Ag/Hg em pH alcalino. Além disso, a figura 34 apresenta os voltamogramas da cisteína com o eletrodo de Ag/Hg em que se observa uma boa resolução dos picos de corrente registrados.

Assim, mais uma vez o eletrodo Ag/Hg aparece como uma alternativa de fácil obtenção para a determinação direta de compostos sulfurados, como a cisteína.

Tabela 04. Valores de corrente e potencial de pico obtidos para a cisteína com os eletrodo de Hg(HMDE), Ag, Au e Ag/Hg, nos diferentes valores de pH e intervalo de varredura.

Eletrodos	I (μ A)	E _(pico) (V)	Intervalo de potencial de varredura (V)	pH	Cisteína em solução (mg/L)
Ag	0,210	-0,65	0,10 a -1,00	10,0	2,50
HMDE	0,031	-0,10	0,05 a -0,95	3,0	1,00
	0,045	-0,40	0,05 a -0,95	10,0	
Au	0,970	-0,10	1,20 a -0,30	3,0	10,00
	1,000	-0,25	0,05 a -0,60	10,0	
Ag/Hg	0,490	0,14	0,21 a -0,80	3,0	1,00
	1,090	-0,30	0,10 a -1,20	10,0	

4.8.4 Etanotiol

O etanotiol pode ser determinado com os eletrodos de Hg, Ag, Au, Ag/Hg, C_{grafite}/Cu(acac)₂ e Ag/Hg com Cu(acac)₂ em solução. A tabela 05 mostra os valores de corrente e potencial de pico para o etanotiol com os diferentes eletrodos.

Pelos dados da Tabela 05 observa-se que o eletrodo composto modificado foi visivelmente mais sensível que os demais eletrodos, sendo

seguido pelo eletrodo de Ag/Hg com a presença do modificador $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução.

Com estes resultados, mais uma vez, fica evidente a interação do etanotiol com o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ evidenciando uma sobreposição forte entre estas espécies e reduzindo a energia livre de ativação e a cinética de transferência de elétrons [157]. Com isto, pode-se sugerir o uso do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ como modificador de superfícies para determinação desta espécie sulfurada, uma vez que os valores de corrente são maiores quando este modificador está presente no sistema eletroquímico de análise.

Tabela 05. Valores de corrente e potencial de pico encontrados para o etanotiol, com os diferentes eletrodos e valores de pH, e intervalo de potencial de varredura.

Eletrodos	I (μA)	$E_{(\text{pico})}$ (V)	Intervalo de potencial de varredura (V)	PH	Etanotiol em solução (mg/L)
Hg	0,015	-0,40	-0,15 a - 0,95	9,0	0,55
Ag	0,350	-0,60	0,10 a -1,00	10,0	5,00
Au	0,840	-0,15	0,35 a - 0,25	3,0	5,00
	1,200	-0,42	0,40 a - 0,80	10,0	5,00
Ag/Hg	0,590	-0,40	0,10 a -1,20	10,0	2,00
$\text{C}_{\text{grafite}}/\text{Cu}(\text{acac})_2$	7,350	0,65	1,20 a - 0,40	8,0	0,55
Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução	0,980	-0,40	0,10 a -1,00	10,0	2,00

4.8.5 ETU

A ETU foi detectada nos eletrodos de Ag e Au em pH alcalino, em Ag/Hg em pH ácido e alcalino e, com os eletrodos modificados Ag/NPNa e Ag/HgNPNa em pH ácido, todos com varredura catódica de potencial.

A Tabela 06 mostra os valores de corrente e potencial de pico obtidos para 2,50 mg/L de ETU, na célula voltamétrica, com o intervalo de potencial de varredura respectivo para cada diferente eletrodo, nos diferentes valores de pH.

Tabela 06. Valores de corrente e potencial de pico obtidos para 2,5 mg/L de ETU, na célula voltamétrica, com os diferentes eletrodos e valores de pH e intervalo de potencial de varredura.

Eletrodos	I (μ A)	E _(pico) (V)	Intervalo de potencial de varredura (V)	pH
Ag	0,53	-0,45	-0,25 a -1,00	10,0
*Hg	0,18	0,20	0,10 a -0,10	9,0
Au	0,54	-0,07	0,40 a -0,80	10,0
Ag/Hg	0,27	0,14	0,20 a -0,80	3,0
	1,26	-0,07	0,10 a -1,20	10,0
AgNPNa	0,10	0,32	0,47 a -0,10	3,0
Ag/HgNPNa	0,48	-0,24	-0,15 a -0,50	3,0

* Este resultado foi obtido por Carvalho *et al.*[184], com solução tampão de H₃BO₃ como eletrólito e 60 s de tempo de deposição da espécie sobre o

eletrodo em 0,10 V, para uma concentração de 0,10 mg/L de ETU na célula voltamétrica.

A partir dos dados da tabela 06 pode-se observar que o maior valor de corrente para a ETU, neste estudo, foi com o eletrodo de Ag/Hg em pH alcalino. Além disso, a ETU apresenta um comportamento eletroquímico semelhante ao da cisteína, em que medidas feitas em pH ácido fornecem sinais voltamétricos menores e em potenciais mais anódicos do que em pH alcalino. Isto mostra o eletrodo Ag/Hg como uma superfície eletródica alternativa para a detecção direta a ETU na célula voltamétrica.

4.8.6 Sulfeto

Este analito pode ser detectado, em pH alcalino, com o eletrodo de Hg, Ag, Ag/Hg na presença do modificador $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução.

A Tabela 07 apresenta os valores de corrente e potencial de pico para o sulfeto, em pH alcalino, com os diferentes eletrodos e seus respectivos intervalos de varredura de potencial.

Pela tabela observa-se que o eletrodo de Ag mostrou maior valor de corrente na determinação do sulfeto. Porém a figura 20 apresenta os voltamogramas cíclicos para o sulfeto com o eletrodo Ag em que o sinal voltamétrico tem uma resolução muito ruim, em forma de banda. Em compensação, os resultados obtidos com o eletrodo Ag/Hg e modificador – $\text{Cu}(\text{acac})_2$ – em solução mostram um sinal voltamétrico bem definido, com picos estreitos e proporcional a adição crescente na célula voltamétrica.

Tabela 07. Valores de corrente e potencial de pico encontrados para o sulfeto, com os diferentes eletrodos e seus respectivos intervalos de potencial de varredura.

Eletrodos	I (μA)	E _(pico) (V)	Intervalo de potencial de varredura (V)	Sulfeto em solução (mg/L)
Hg	0,024	-0,1	0,05 à -0,95	0,550
Ag	0,320	-0,480	-0,34 à -0,75	1,000
Ag/Hg	0,180	0,100	0,14 à -1,00	3,125
Ag/Hg com Cu(acac) ₂ em solução	0,970	0,100	0,14 à -1,00	3,125

5. CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos neste estudo, pode-se chegar as seguintes conclusões:

A determinação dos herbicidas da classe das tiotriazinas pode ser feita com quatro superfícies eletródicas diferentes; Hg, Au, Ag/Hg e Ag/HgNPNa. Mesmo sendo observado uma melhor resolução dos sinais, com o Hg, para estas espécies, o eletrodo modificado Ag/HgNPNa foi o que mostrou o maior sinal voltamétrico, em função da concentração na célula, para a determinação destes herbicidas. As tiotriazinas também são detectadas pelo HMDE na presença dos tiolcarbamatos na célula voltamétrica, desde que condições favoráveis (pH, intervalo de potencial e sentido da varredura) para a reação eletródica sejam proporcionadas.

Dos herbicidas da classe dos tiolcarbamatos investigados, determinações do dialato e molinato com o eletrodo Ag/Hg foram realizadas. Pelos resultados obtidos verifica-se que as duas espécies apresentam o mesmo comportamento eletródico para esta superfície de reação. Além disso, o molinato foi detectado com o HMDE, apresentando sinais voltamétricos com boa resolução e proporcionais à concentração da espécie em solução, porém em concentrações maiores que a outra classe de herbicidas investigados. Também pôde-se detectar o molinato em soluções de diálise, em que somente o ajuste do pH (~6,5) era feito, mostrando que a presença dos sais não interfere na determinação desta espécie. O molinato pode ser determinado quando as tiotriazinas estavam presentes em solução, desde que condições favoráveis (pH, intervalo de potencial e sentido da varredura), para a reação eletródica sejam proporcionadas. Contudo, o eletrodo Ag/Hg se mostrou uma

alternativa simples e de fácil obtenção, apresentando bons resultados na determinação destas espécies.

A cisteína apresentou reação eletródica para quatro diferentes eletrodos, Ag, Hg, Au e Ag/Hg, sendo que nos três últimos este analito é detectado tanto em pH alcalino como ácido. Pelos resultados obtidos verificou-se que a reação eletródica é mais favorecida em pH alcalino, em que se observa maior sensibilidade para os diferentes eletrodos supra citados. Dentre as superfícies que se observou reação eletródica com a cisteína, o Hg apresentou sinais voltamétricos com melhor resolução, porém o eletrodo Ag/Hg mostrou maior sinal voltamétrico, em função da concentração na célula, para a determinação desta espécie que os demais eletrodos.

O etanotiol foi um analito que pode ser detectado com seis diferentes superfícies eletródicas diferentes; Hg, Ag, Au, Ag/Hg, Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução e o eletrodo compósito, $\text{C}_{\text{grafite}}/\text{Cu}(\text{acac})_2$. Para o eletrodo de Au este analito foi detectado tanto em pH ácido como alcalino e os demais em pH alcalino. A partir dos resultados obtidos, para este tiocomposto, verificou-se a alta sensibilidade do eletrodo compósito $\text{C}_{\text{grafite}}/\text{Cu}(\text{acac})_2$ em que o sinal de corrente foi visivelmente superior aos encontrados com os demais eletrodos. A grande dificuldade encontrada com este eletrodo foi a falta de reprodutibilidade dos resultados obtidos. Os resultados obtidos com o Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em solução também foram muito bons, em que o valor da corrente foi o dobro do valor encontrado com o Ag/Hg simplesmente. Os resultados encontrados com o $\text{Cu}(\text{acac})_2$, sugere o uso deste composto como agente modificador para a determinação desta espécie sulfurada.

Para as determinações feitas neste estudo, cinco diferentes superfícies eletródicas investigadas apresentaram reação com a ETU, sendo o Au, Ag, Ag/Hg, AgNPNa e Ag/HgNPNa. Para esta espécie o eletrodo que mostrou

maior valor de corrente foi o Ag/Hg em pH alcalino. Neste caso o eletrodo Ag/Hg se mostra mais uma vez, como uma alternativa simples e de fácil obtenção para reação direta da espécie em solução.

O sulfeto apresentou sinal voltamétrico com quatro diferentes superfícies de reação, Hg, Ag, Ag/Hg e Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Apesar de neste trabalho, o maior valor de corrente apresentada foi obtido com o eletrodo de Ag, o sinal de corrente eletródica com este eletrodo tem resolução muito ruim comparativamente com os sinais obtidos com o Hg e Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Além disso, o sinal voltamétrico do sulfeto com o Ag/Hg com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ tem boa resolução e foi cinco vezes maior que o sinal encontrado com o Ag/Hg simplesmente. Com estes dados, mais uma vez fica evidente a interação do $\text{Cu}(\text{acac})_2$, podendo ser sugerido como agente modificador na detecção destes compostos, uma vez que não há trabalhos da literatura referentes ao uso do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em análises de determinação de compostos sulfurados.

Embora o OPA, o DTNB e a FCTA serem apresentados pela literatura como compostos que reagem com espécies sulfuradas, neste trabalho de pesquisa, resultados satisfatórios não foram obtidos.

Neste estudo foi verificado a determinação simultânea de três diferentes tiocompostos; o sulfeto, o etanotiol e o molinato com o HMDE. Esta determinação foi possível devido aos sinais eletródicos se encontrarem em valores de potenciais distintos dentro da faixa de varredura deste eletrodo. Com estes dados, mostra-se que é possível fazer a especificação destes compostos por voltametria de pulso diferencial com o eletrodo de mercúrio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste estudo, a avaliação de diferentes superfícies de reação para a determinação de compostos sulfurados foi realizada, e muitos resultados de destaque obtidos foram inéditos, como no caso da determinação do etanotiol e sulfeto com o eletrodo Ag/Hg na presença do $\text{Cu}(\text{acac})_2$, do etanotiol com eletrodo compósito de pasta de grafite modificado com $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e das tiotriazinas com eletrodo modificado Ag/HgNPNa. Porém, são necessários ainda estudos para a avaliação da sensibilidade destas superfícies eletródicas, obter o limite de detecção das espécies frente aos eletrodos utilizados e investigar a determinação de outras espécies sulfuradas como por exemplo a cistina e a metionina.

Além disso, ensaios com o molinato foram feitos com voltametria de pulso diferencial e eletrodo de mercúrio (HMDE), usando como eletrólito sais de diálise (salbego) como solução de alta força iônica. Nestes ensaios procedeu-se conforme descrito na seção 3.5.1 e em todos os ensaios pode-se identificar o pico de corrente para o molinato, sendo que a presença dos sais não interferiu na determinação deste herbicida, porém o potencial de pico variou num intervalo entre $-0,20\text{ V}$ e $-0,25\text{ V}$, provavelmente devido a uma camada de solvatação não uniforme em virtude da alta força iônica do meio observada nas soluções salinas [204].

A Figura 46 apresenta uma curva analítica típica, juntamente com os voltamogramas, obtidos com crescentes adições do molinato à célula voltamétrica na presença dos sais de diálise.

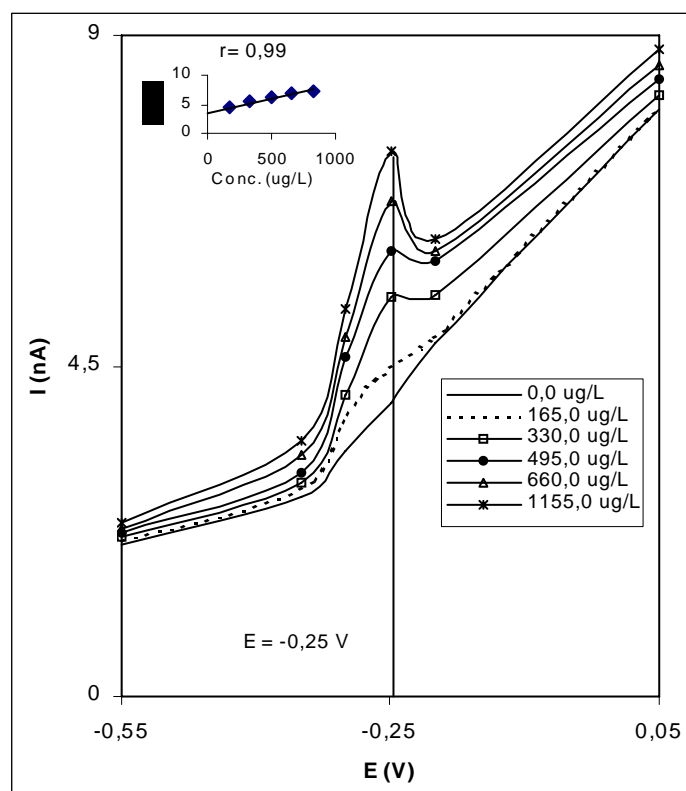


Figura 46. Determinação do molinato em solução salina de diálise, pH 6,5 e varredura anódica com intervalo de potencial entre $-0,55$ a $0,05$ V com pico de corrente em $-0,25$ V, com pré-concentração da espécie em $-0,55$ V por 30 s.

Pelas análises feitas, com sais de diálise, onde somente o ajuste do pH era feito, verificou-se que a presença dos sais não interferiu na detecção desta espécie, como está mostrado na figura 46. Porém, ainda se faz necessário uma maior investigação para os demais tiolcarbamatos neste meio e também uma avaliação destes herbicidas com as demais superfícies eletródicas propostas neste estudos em meio de soluções de alta força iônica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Encontrado no site: Enxofre no solo e suas transformações.
<http://www.agromil.com.br/enxofresolo.html>, acessado dia 07 de abril de 2004
- [2] CASELLA, I. G.; CONTURSI, M.; DESIMONI E., *Analyst*, v. 127, p. 647, 2002.
- [3] AL-FARAWATI, R.; VAN DER BERG, C.M.G., *Marine Chemistry*, v. 57, p. 277, 1997.
- [4] CASELLA, I. G.; GUASCITO, M.R.; DESIMONI E., *Analytica Chimica Acta*, v. 409, p. 27, 2000.
- [5] CASARETT, L.J., DOULL, J., **Toxicology the Basic Science of Poisons**, Macmillan; New York, 4ª ed., p. 127, 1993.
- [6] WYNGAARDEN, J.B.; SMITH, L.H.; BENETT, J.C., **Trabalho de Medicina Interna**, 19ª ed., 2, p.1204.
- [7] QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M., **Química**, Guanabara Dois, 3ª ed., p. 640, 1979.
- [8] Encontrado no site: Ciclo do Enxofre.
<http://www.fortunecity.com/campus/biology/752/enxofr.html>, acessado em 07 de abril de 2004.
- [9] DREISBACH, R.H., **Handbook of Poisoning**, Lange Medical: Los Altos, CA, p.62, 1969.
- [10] FÚHNER, H., **Toxicologia Médica, Manual para Médicos, Farmacêuticos y Químicos**, Editorial Científico Médico, 1956.
- [11] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS,C.L., **Química Orgânica**, Guanabara Dois, 2ª ed., p. 203, 1978.

- [12] MUSSIAN, C.J.; KEELAN, M.E., **Sulfur Compounds in Foods**, American Chemical Society, Washington, DC, p. 258, 1994
- [13] ELLMAN, G.L., *Arch. Biochem. Biophys.*, v. 82, p. 70, 1959.
- [14] HOLUM, J.R., **Introduction to Organic and Biological Chemistry**, John Wiley & Sons, INC.
- [15] LIN, M. S.; JAN, B. I.; LEU, H. J.; LIN, J. S., *Analytica Chimica Acta*, v. 388, p. 111, 1999.
- [16] Encontrado no site:
<http://www.magan.com.ar/productos/explorar.asp?categoriaID=1>,
acessado em 7 de abril de 2004.
- [17] GARCIA, A. M. G. **Efectos teratógenos de la exposición a pesticidas**.
Actas del III Congreso de la sociedad Española de Agricultura Ecológica SEAE, p.379-390, Valencia, septiembre 1998.
- [18] PUACZ, W.; SZAHUN, W.; LINKE, K., *Analyst*, **120**, 939, 1995.
- [19] METZLER, D.E.; IKAWA, M.; SNELL, E.E., *Physiol. Chemistry*, **76**, 648, 1953.
- [20] KAPOOR, R.C., AGGARWAL, B.S., **Principles of Polarography**, John Willey & Sons, p. 66, 1991.
- [21] ROHLFES, A.L.B.;
Determinação de sulfeto, metanotiol e etanotiol em soluções de nutrição parenteral por polarografia e HPLC.
Dissertação de mestrado, UFSM, 1999.
- [22] BAREK, J.; FOGG, A.G.; MUCK, A.; ZIMA, J. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 31(4), p. 291, 2001
- [23] SOUZA, M.F.B. *Química Nova*, v. 20(2), p. 191, 1997.
- [24] STRADIOTTO, N.R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M.V.B. *Journal Braz. Chem. Soc.*, v.14, p. 159, 2003.

- [25] FLOROU, A.B.; PRODRONIDIS, M.I.; KARAYANNIS, M.I.; TZOUWARA-KARAYANNI, S. M. *Talanta*, v. 52, p. 465, 2000.
- [26] SHANKARAN, D.R.; NARAYANAN, S.S. *Sensors and Actuators B*, v. 55, p. 191, 1999.
- [27] SZYMANSKA, I.; RADECKA, H.; RADECKI, J., *Sensors and Actuators B*, v. 75, p. 95, 2001.
- [28] BRETT, A.M.O.; BRETT, M.A., **Eletroquímica, princípios, Métodos e Aplicações**, p. 418, 1993.
- [29] CASERO, E.; PARIENTE, F.; LORENZO, E., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 375(2), p. 294, 2003.
- [30] POURNAGHI-AZAR, M.H.; DASTANGOO, H., *Electrochimica Acta*, v. 48(13), p. 1797, 2003.
- [31] CUI, X.P.; HONG, L.; LIN X.Q., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 526(1-2), p. 115, 2002.
- [32] WRING, S.A.; HART, J.P., *Analytica Chimica Acta*, v. 231, p. 203, 1990.
- [33] WRING, S.A.; HART, J.P., *Talanta*, v.38 (11), p. 1257, 1991.
- [34] HART, J.P.; ABASS, A. K., *Analytica Chimica Acta*, v. 342, p. 199, 1997.
- [35] NAPIER, A.; HART, J.P., *Electroanalysis*, v.8(11), p. 1006, 1996.
- [36] HUANG, X.; KOK, W. T., *Analytica Chimica Acta*, v. 273, p. 245, 1993.
- [37] CHICHARRO, M.; ZAPARDIEL., A.; BERMEJO, E.; MADRID, E.; RODRIGUEZ, C., *Electroanalysis*, v. 14(13), p. 892, 2002.
- [38] SHAHROKHIAN S.; YAZDANI J., *Electrochimica Acta*, v. 48(28), p. 4143, 2003.

- [39] BALLARIN, B.; GAZZANO, M.; DE CISTNEROS, J.L.H.H.; TONELLI, D.; SEEBER R., *Analytical and Bioanalytical chemistry*, v. 374 (5), p. 891, 2002.
- [40] SALIMI, A.; POURBEYRAM, S., *Talanta*, v. 60(1), p. 205, 2003.
- [41] SHAIDAROVA, L.G.; ZIGANSHINA, S.A.; BUBNIKOV, G.K., *Journal of Analytical Chemistry*, v. 58(6), p. 577, 2003.
- [42] AMINI, M.K.; KHORASANI, J.H.; KHALOO, S.S.; TANGESTANINEJAD, S., *Analytical Biochemistry*, v. 320(1), p. 32, 2003.
- [43] IVANOV, A.; EVTUGYN, G.; BUDNIKOV, H.; RICCI, F.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, V. 377(4), p. 624, 2003.
- [44] DO CARMO, D.R.; DA SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N.R., *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14(4), p. 616, 2003.
- [45] RICCI, F.; ARDUINI, F.; AMINE, A.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 563(2), p. 229, 2004.
- [46] DE MATTOS, I.L.; GORTON,L.; RUZGAS,T., *Biosensors & Bioelectronics*, v. 18(2-3), p. 193, 2003.
- [47] SKLÁDAL, P., *Analytica Chimica Acta*, v. 269, p. 281, 1992.
- [48] DERWINSKA, K.; MIECZNIKOWSKI, K.; KONCKI, R.; KULESZA, P.J.; GLAB, S.; MALIK, M.A., *Electroanalysis*, v. 15(23-24), p. 1843, 2003.
- [49] RICCI, F.; AMINE, A.; TUTA, C.S.; CIUCU, A.A.; LUCARETTI,F.; PALLESCHI, G.; MOSCONE, D., *Analytica Chimica Acta*, v. 485(1), p. 111, 2003.
- [50] DELVAUX, M.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S., *Biosensors and Bioelectronics*, v. 18, p. 943, 2003.

- [51] WU D.M.; GUO, L.P.; DU X.G.; CONG, F.D.; CUI, X.J., *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, v. 31(8), p. 920, 2003.
- [52] BAKER, M.V.; LU, J.Z.; ISSA, T.B.; SINGH, P.; STRAUCH, J., *Australian Journal of Chemistry*, v. 57(3), p. 207, 2004.
- [53] DELBEM, M.F.; BAADER, W.J.; SERRANO, S.H.P., *Química Nova*, v. 25, p. 741, 2002.
- [54] KOMINSKY, L.; BERTOTTI, M., *Electroanalysis*, v. 11, p. 623, 1999.
- [55] SOTOMAYOR, M.D.; TANAKA, A.A.; KUBOTA, L.T., *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 249, 2003.
- [56] CASTRO, S.S.L.; BALBO, V.R.; BARBEIRA, P.J.S.; STRADIOTTO, N.R., *Talanta*, v. 55, p. 249, 2001.
- [57] MATTOS, I.L.; GORTON, L., *Química Nova*, v. 24, p.200, 2001.
- [58] MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I., **Herbicidas em alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos**. Livraria Varela, São Paulo, p.109, 1997.
- [59] KUWATA, K.; VEBORI, M.; YAMADA, K., *et al.*, *Analytical Chemistry*, v. 54, p. 1082, 1982.
- [60] TURNER, J.A.; ABEL, R.H.; OSTERYOUNG, R.A., *Analytical Chemistry*, v. 47(8), 1975.
- [61] CANTERFORD, D.R., *Analytical Chemistry*, v. 45(14), p. 2414, 1973.
- [62] RENARD, J.J.; KUBES, G.; BOLKER, H.I., *Analytical Chemistry*, v. 47, p. 1347, 1975.
- [63] MARDINI, H.A .; BARTLETT, K.; RECORD,C.O., *Clinica Chimica Acta*, v. 113, p. 35, 1981.
- [64] STEVENS, R. K.; MULIK, J. D.; O'KEEFE, *et al.*, *Analytical Chemistry*, v. 43, p. 827, 1971.
- [65] GUSTAFSSON, L., *Talanta*, v. 4, p. 227, 1960.

- [66] ZWEIG, G., **Analytical methods for pesticides, plant growth regulators, and food additives**, v. 2. Ed. Academic Press, New York, 1963.
- [67] MOPPER, K., *Analytical Chemistry*, v. 56, p. 2557, 1984.
- [68] NEWTON, G.L.; DORIAN, R.; FAHEY, R.C., *Analytical Biochemistry*, v. 114, p. 383, 1981.
- [69] TAKAHASHI, H.; NARA Y.; MEGURO,H., *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, v. 43, p.1439, 1979.
- [70] NISHIKAWA, Y.; KUWATA, K., *Analytical Chemistry*, v. 57, p. 1864, 1985.
- [71] SUEYOSHI, T.; MIYATA, T.; IWANAGA,S., *et al.*, *Journal Biochemistry*, v. 97, p. 1811, 1985.
- [72] TOYO'OKA, T.; IMAI, K., *Analyst*, v. 109, p. 1003, 1984.
- [73] MAI, K.; TOYO'OKA, T.; WATANABE, Y., *Analytical Biochemistry*, v. 128, p. 471, 1983.
- [74] SUEYOSHI, T.; MIYATA, T.; YWANAGA, S., *et al*, *Journal Biochemistry*, v. 97, p. 1811, 1985.
- [75] SAMSONOVA, Zh V., *Voprosy Meditsinskoi Khimii*, v. 40, p. 53, 1994.
- [76] BIER, F. F., *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 7, p. 509, 1992.
- [77] FISCHER, G., *Chemical Physics Letters*, v. 96, p.47, 1983.
- [78] TADEO, J. L.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; GARCÍA-VALCARCEL, A. I.; MARTÍNEZ, L.; PÉREZ, R. A., *Journal of Chromatography*, v. 754, p. 347, 1996.
- [79] HERNANDEZ, F.; BELTRAN, J.; LOPEZ, F. J.; GASPAR, J. V., *Analytical Chemistry*, v.72, p. 2313, 2000.
- [80] ZAMBONIN, C. G.; PALMISANO, F., *Journal of Chromatography A*, v.874, p.247, 2000.

- [81] MENDAS, G.; DREVENKAR, V.; ZUPANCIC-KRALJ, L., *Journal of Chromatography A*, v. 918, p.351, 2001.
- [82] BERNAL, J. L., *Journal of Chromatography A*, v.754, p.257, 1996.
- [83] SÁNCHEZ-BRUNETE, C., *Journal of Chromatography A*, v. 823, p.17, 1998.
- [84] LING, B.L.; BALYENS, W.R.G., *Analytica Chymica Acta*, v. 255, p. 283, 1991.
- [85] HARRIS, D. C., **Análise Química Quantitativa**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5ª ed., Rio de Janeiro, p. 862, 2001.
- [86] PICÓ, Y.; RODRÍGUEZ, R.; MAÑES, J., *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22(3), p.133, 2003.
- [87] TRAMONTIA, J.; NASCIMENTO, P.C.
Determinação de Sulfetos como Contaminantes de Soluções Parenterais de Aminoácidos utilizando Sistema em Fluxo com Detecção Polarográfica, Amperométrica e Espectrofotométrica.
Tese de Mestrado, UFSM, Santa Maria, 1996.
- [88] ARIKAWA, Y.; HUBER, O., *Analytica Chimica Acta*, v. 229, p. 191, 1990.
- [89] PACÁKOVÁ, V.; STULÍK, K.; PRÍHODA, M., *Journal of Chromatography*, v. 442, p. 147, 1988.
- [90] MARTÍNEZ, R. C., *Analytica Chimica Acta*, v. 304, p. 323, 1995.
- [91] TANABE, A., *Journal of Chromatography A*, v.754, p.159, 1996.
- [92] RODRÍGUEZ-PLASENCIA, F. J., *Journal of Chromatography A*, v.760, p.314, 1997.
- [93] VANDECASTEELE, K., *Analytical Chemistry*, v. 72, p. 3093, 2000.
- [94] TAKATS, Z., *Social Science and Medicine*, v. 15, p. 1735, 2001.
- [95] SHELTON, D. R., *Biodegradation*, v. 7, p. 129, 1996.

- [96] NOGUEIRA, J. M. F.; SANDRA, T.; SANDRA, P., *Journal of Chromatography A*, v.996, p.133, 2003.
- [97] MOLINA, C.; DURAND, G.; BARCELÓ, D., *Journal of Chromatography A*, v.712, p.113, 1995.
- [98] WEISSMAHR, K. W.; HOUGHTON, C. L.; SEDLACK, D. L., *Analytical Chemistry*, v.70, p. 4800, 1998.
- [99] CORCIA, A. D., *Journal of Chromatography A*, v. 878, p. 87, 2000.
- [100] SKOPALOVÁ, J., *Electroanalysis*, v.10(5), p.331, 1998.
- [101] ORTIZ R., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, p. E 419, 2001.
- [102] LIPPOLIS, M. T., *Talanta*, v. 35(3), p. 235, 1988.
- [103] SKOPALOVÁ, J.; KOTOUCEK, M., *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.351, p.650, 1995.
- [104] SZEZEPANIAK, W.; CZYZOWICS, B.; REN, M., *Analytica Chimica Acta*, v.305, p.207, 1995.
- [105] IHNJATOVIC, L. M, *Electroanalysis*, v.5, p.529, 1993.
- [106] GARCÍA SÁNCHEZ, F., *Analytica Chimica Acta*, v.378, p.219, 1999.
- [107] THURMAN, E. M., *Analytical Chemistry*, v.62, p.2043, 1990.
- [108] BRUUN, L., *Analytica Chimica Acta*, v.423, p.205, 2000.
- [109] Encontrado no site: <http://www.rap-al.org/plaguicidas/plaguicidas.html>, acessado em 7 de abril de 2004.
- [110] LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. Editora Manole Ltda, 1ª ed., p. 230,1999.
- [111] Encontrado no site: Contaminación del Suelo. Contaminación por fitosanitarios. Plaguicidas. <http://edafologia.ugr.es/conta/clasif.htm>, acessado em 7 de abril de 2004.

- [112] Encontrado no site: Rural News-Agricultura -Combate a doenças e pragas.http://www.ruralnews.com.br/agricultura/pragas/como_agem_herbicidas.htm, acessado em 7 de abril de 2004.
- [113] MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I., **Herbicidas em alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos**. Livraria Varela, São Paulo, p. 109, 1997.
- [114] WARE, G. W. **The pesticide book**, San Francisco: W.H. Freeman, p. 77, 1988.
- [115] Encontrado no site: Uso de herbicidas no Brasil. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. <http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas> ,acessado em 7 de abril de 2004.
- [116] Encontrado no site: <http://www.sindag.com.br/new/setor/interna.php?cod=1>, acessado em 7 de abril de 2004.
- [117] BARBERÁ, C. **Pesticidas agrícolas**, 3ª ed., Ediciones Omega S.A., Espanha, p. 569, 1976.
- [118] CAMARGO, P. N., **Herbicidas orgânicos: fundamentos químico-estruturais**. 1ª ed., Editora Manole Ltda, São Paulo, p. 275, 1986.
- [119] HASSAL, K. A., **The Biochemistry and used of pesticides**. VCH. 2ª ed. New York. p.57, 447. 1990.
- [120] GUENZI, J. L. **Pesticides in soil and water**. Madison, USA, p.101, 179. 331,1974.
- [121] GELMINI, G. A., **Herbicidas – Indicações básicas**. Fundação Cargill, Campinas – São Paulo, p. 334,1988.
- [122] Encontrado no site: Estudo da interação de substâncias húmicas de solo com herbicidas s-triazinas.

[http://www.eesc.sc.usp.br/cetepe/cicte/ric/ric1/art-6\(p-35\).pdf](http://www.eesc.sc.usp.br/cetepe/cicte/ric/ric1/art-6(p-35).pdf),

acessado em 07 de abril de 2004.

- [123] GUTIERREZ, H.; ARREGUI, M. C., *Revista FAVE*, v. 14, p.73, 2000.
- [124] NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M., *Pesq. Agropec. Bras.*, v. 35(8), p. 1509, 2000.
- [125] STRONG, L. C., *Applied and Environmental Microbiology*, v. 68(12), p.5973, 2002.
- [126] MOLIN, W. T.; KHAN, R. A., *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v.56, p.1, 1996.
- [127] UCTA, J., **Biodegradação de herbicidas e biorremediação.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, p.10.
- [128] MORETTI, M., *Toxicology in Vitro*, p. 81, 2002.
- [129] CLYDE D. D.; *Journal Assoc. Off. Analytical Chemistry*, v. 66, p. 646, 1983.
- [130] APREA C., *The Science of the Total Environment*, v. 192. p. 83, 1996.
- [131] APREA C., *The Science of the Total Environment*, v. 203. p. 167, 1997.
- [132] MOORE N.; DEBBARCH I.; *Journal of Analytical Toxicology*, v. 26, p. 216, 2001.
- [133] ULLAN B. M., *Journal Natl. Cancer Inst.*, v. 49, p. 583, 1972.
- [134] SEILER J. P.; *Mutation Research*, v. 26, p. 189, 1974.
- [135] GRAHAM S. L.; HANSEN W. H.; *Bulletin Environmental Contamination & Toxicology*, v. 7, p. 19, 1972.
- [136] GRAHAM S. L., *Journal of Agricultural Food and Chemistry.*, v. 21, p. 324, 1973.
- [137] SEILER J. P.; *Specialia*, v. 15, p. 214, 1975.
- [138] BOLZONI L.; SANNINO A.; BANDINI., *Food Chemistry*, v. 47, p. 299, 1993.

- [139] AHMAD N., *Journal of AOAC International*, v. 78, p. 1238, 1995.
- [140] HOGENDOOR E. A.; ZONEN P.V.; BRINKMAN U. A .T., *Chromatographia*, v. 31, p. 285, 1991.
- [141] ROOS R. D.; CROSBY D. G., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 21, p. 335, 1973.
- [142] MARSHALL W. D., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 25, p. 357, 1977.
- [143] CRUICKSKANK P. A.; JARROW H. C., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 21, p. 333, 1973.
- [144] RHODES, R. C., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 25, p. 528, 1977.
- [145] BONTOYAN W. R.; LOOKER J. B., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 21, p. 338, 1973.
- [146] MILES C. J.; DOERGE D. R., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 39, p. 214, 1991.
- [147] BLAZQUEZ C.H., *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 21, p. 330, 1973.
- [148] COLOSIO C., *Toxicology Letters*, v. 134, p. 133, 2002.
- [149] HASSAL.; KENETH .A. **The Biochemistry and Used of Pesticides.** VCH. 2^a ed. New York. p. 57, 447. 1990.
- [150] WANG H.; PACAKOVA V.; STULIK K., *Jornal of Chromatography*, v. 457, p. 398, 1988.
- [151] Encontrado no site: http://www.ETU_9_arquivos/tr388.html, acessado em 07 de abril de 2004.
- [152] LENTZA-RIZOS, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 115, 1990.

- [153] DOERGE D.; YEE A. B. K., *Journal of Chromatography*, v. 586, p. 158, 1991.
- [154] ELIA M. C., *Mutation Resarch.*; v. 341, p. 141, 1995.
- [155] DEARFIELD K. L., *Mutation Research*, v. 317, p. 11, 1994.
- [156] JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAN, J., **Vogel Análise Química Quantitativa**, Ed. Guanabara Koogan S. A ., 5ª ed.,1992.
- [157] FREIRE,R.S.; PESSOA, C.A.; KUBOTA, L.T., *Química Nova*, v. 26(3), p. 381, 2003.
- [158] RICARDI, C.S.; COSTA, P.I.; YAMANAKA, H., *Química Nova*, v. 25(2), p. 316, 2002.
- [159] ARAKI, K.; ANGNES, L.; ROCHA, J.R.C.; BERTOTTI, M.; TOMA, H.E., *Analytica Chimica Acta*, v. 25, p. 452, 2002.
- [160] COUX, A.; BEDIQUI, M.; ROBBIOLA, L.; PONTIE, M., *Electroanalysis*, v. 15(11), p. 969, 2003.
- [161] HUANG, X.; KOK, W.TH., *Analytica Chimica Acta*, v. 273, p. 254, 1993.
- [162] VILAKAZI, S.; NYOKONG, T., *Polyhedron*, v. 17(25-26), p. 4415, 1998.
- [163] VILAKAZI, S.; NYOKONG, T., *Polyhedron*, v. 19, p. 229, 2000.
- [164] ZHANG, S.; SUN, W-L.; XIAN, Y-Z.; ZHANG, W.; JIN, L-T.; YAMAMOTO, K.; TAO, S.; JIN, J., *Analytica Chimica Acta*, v. 399, p. 213, 1999.
- [165] ZAGAL, J.; FIERRO, C.; ROZAS, R., *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 119, p. 403, 1981.
- [166] HALBERT, M. K.; BALDWIN, R.P., *Anal. Chemistry*, v. 57, p. 591, 1985.

- [167] HALBERT, M. K.; BALDWIN, R.P., *Analytica Chimica Acta*, v. 187, p. 89, 1986.
- [168] VILAKAZI, S.L.; NYOKONG, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 512, p. 56, 2001.
- [169] JIN, J.; MIWA, T.; MAO, L.; TU, H.; JIN, L., *Talanta*, v. 48, p. 1005, 1999.
- [170] ZAGAL, J. H.; HERRERA, P., *Electrochimica Acta*, v. 30(4) p. 449, 1985.
- [171] POURNAGHI-AZAR, M.H.; RAZMI-NERBIN, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 488, p.17, 2000.
- [172] LIENHARD, G.E.; JENCKS, W.P., *Journal of the American Chemical Society*, v. 5, p. 3982, 1966.
- [173] ALLISON, L.A.; MAYER, G.S.; SHOUP, R.E., *Anal. Chemistry*, v. 56, p. 1089, 1984.
- [174] WONG, O.S.; STERNSON, L.A.; SCHOWEN, R.L., *Journal American Chemical Society*, v. 107, p. 6421, 1985.
- [175] DARDER, M.; CASERO, E.; DIAZ, D.J.; ABRUÑA, H.D.; PARIENTE, F.; LORENZO, E., *Langmuir*, v. 16, p. 9804, 2000.
- [176] CASERO, E.; DARDER, M.; TAKATA, K.; ABRUÑA, H.D.; PARIENTE, F.; LORENZO, E., *Langmuir*, v. 15(1), p. 127, 1999.
- [177] DARDER, M.; CASERO, E.; PARIENTE, F.; LORENZO, E., *Anal. Chemistry*, v. 72, p. 3784, 2000.
- [178] KING, N.M.; ELKINS, K.M.; NELSON, D.J., *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 76, p. 175, 1999.
- [179] JENKE, D.R.; BROWN, D.S., *Anal. Chemistry*, v. 59, p. 1509, 1987.

- [180] BERCHMANS, S.; YEGNARAMAN, V.; SANDHYARANI, N.; MURTY, K.V.G.K.; PRADEEP, T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 468, p. 170, 1999.
- [181] VAIRAVAMURTHY, A.; MOPPER, K., *Envirom. Science Technol.* v. 24(3), p. 333, 1990.
- [182] HARRIS, D.C., **Análise Química Quantitativa**, 5^a ed., Livros Técnicos e Científicos editora, p. 322, 2001.
- [183] NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; DE CARVALHO, L.M.; TREVISAM, J.; PILAU, E.J.; VENDRAME, Z.B.; DESSUY, M.B., *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 14(4), p. 577, 2003.
- [184] CARVALHO, L.M.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; DEL-FABRO, L., *Electroanalysis*, published on line 16 apr 2004.
- [185] RALPH, T.R.; HICHMAN, M.L.; MILLINGTON, J.P.; WALSH, F.C., *Journal of Electrochemical Chemistry*, v. 375, p. 1, 1994.
- [186] WANDRUSZKA, R. VON; YUAN, *Talanta*, v. 40(1), p. 37, 1993.
- [187] MONTERROSO-MARCO, B.; LÓPEZ-RUIZ, B., *Talanta*, v. 61, p. 733, 2003.
- [188] BOND, A.M.; HERITAGE, I.D.; WALLACE, G.G., *Analytical Chemistry*, v. 54, p. 582, 1982.
- [189] BATINA, N.; CIGLENECKI, I.; COSOVIÉ, B., *Analytica Chimica Acta*, v. 267, p. 157, 1992.
- [190] SHIMIZU, K.; OSTERYOUNG, R.A., *Anal. Chemistry*, v. 53, p. 584, 1981.
- [191] JAYA, S.; RAO, T. P.; RAO, G.P., *Analyst*, v. 111, p. 717, 1986.
- [192] RAMI, H.; AGAZADEH, M.; HABIBI-A, B, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 547 (1), p. 25, 2003.
- [193] CARDOSI, M.F., *Analytica Chimica Acta*, v. 276, p. 69, 1993.

- [194] WANG, J.; PAMIDI, P.V.A.; PARK, D.S., *Anal. Chemistry*, v. 68, p. 2705, 1996.
- [195] HART, J.P.; ABASS, A.K., *Analytica chimica Acta*, v. 342, p. 199, 1997.
- [196] DEL CARLO, M.; LIONTI, I.; TACCINI, A.; CAGNINI, A.; MASCINI, M., *Analytica Chimica Acta*, v. 342, 189, 1997.
- [197] SLATER, J.M.; DILLEEN, J.W., *Electroanalysis*, v. 9(17), p. 1353, 1997.
- [198] WANG, C.; ZHANG, H.; SUN, Y.; LI, H., *Analitica Chimica Acta*, v. 361, p. 133, 1998.
- [199] NASCIMENTO, V.; ANGNES, L., *Química Nova*, v. 21(5), p. 614, 1998.
- [200] RAOOF, J.B.; OJANI, R.; KIANI, A., *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 515, p. 45, 2001.
- [201] ALFAYA, A.A.S.; KUBOTA, L.T., *Química Nova*, v. 25(5), p. 835, 2002.
- [202] VIEIRA, I.C.; LUPETTI, K.O.; FATIBELLO-FILHO, O., *Química Nova*, v. 26(1), p. 39, 2003.
- [203] ACHAR, B.N.; FOHLEN, G.M.; PARKER, J.A.; KESHAVAYYA, J., *Polyedron*, v. 6(6), p. 1463, 1987.
- [204] DURST, R.A ; HUME, D.N., *Analytica Chimica Acta*, v. 25, p. 3, 1991

Apêndice A

Parâmetros utilizados na voltametria de pulso diferencial – HMDE

Volume do eletrólito: 20 mL

Tempo de pré concentração na gota: 30 s

Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹

Amplitude de pulso: 50 mV

Duração do pulso: 40 ms

- CÉLULA POLAROGRÁFICA

Célula polarográfica de vidro transparente e formato cônico convencional (Metrohm, referência 6.1415.210), com diâmetro inferior de 2,0 cm e diâmetro superior de 6,5 cm. É necessário um volume mínimo de 15 mL de solução para que os três eletrodos sejam apropriadamente imersos. O volume máximo da célula é de 90 mL.

Apêndice B

Padrões dos herbicidas utilizados

- Ametrina

Ametryn - PESTANAL[®] 250 mg

(2-ethylamino-4-isopropylamino-6-methyltio-1,3,5-triazine)

Assay HPLC: 98,2% Peso molecular: 227,2 g

Riedel-de Häen

- Desmetrina

Desmetryn - PESTANAL[®] 250 mg

(2-isopropylamino-4-methylamino-6-methyltio-1,3,5-triazine)

Assay HPLC: 98,1% Peso molecular: 213,1 g

Riedel-de Häen

- Prometrina

Prometryn - PESTANAL[®] 250 mg

(2,4-diisopropylamino-6-methyltio-1,3,5-triazine)

Assay HPLC: 99,7% Peso molecular: 241,2 g

Riedel-de Häen

- Terbutrina

Terbutryn - PESTANAL[®] 250 mg

(2-t-butylamino-4-ethylamino-6-methyltio-1,3,5-triazine)

Assay HPLC: 98,7% Peso molecular: 241,2 g

Riedel-de Häen

- Molinato

Molinat - PESTANAL[®] 250 mg

(S-ethyl-N,N-hexamethylene thiocarbamate)

Assay HPLC: 99,1% Peso molecular: 175,1 g

Riedel-de Hæn

- Dialato

Diallat - PESTANAL[®] 100 mg

Mixture of cis and trans isomers

(S-2,3-dichloroallyl di-isopropylthiocarbamate)

Assay HPLC: 99,7% Peso molecular: 270,1 g

Riedel-de Hæn

- Trialato

Triallat - PESTANAL[®] 250 mg

(S-2,3,3-trichloroallyl di-isopropylthiocarbamate)

Assay HPLC: 99,7% Peso molecular: 241,2 g

Riedel-de Hæn

- Butilato

Butylat - PESTANAL[®] 250 mg

(S-ethyl-diisobutyl thiocarbamate)

Assay HPLC: 99,4% Peso molecular: 217,2 g

Riedel-de Hæn

Apêndice C

Padronização do sulfeto e dos alquiltióis

A solução de sulfeto (ou alquiltióis) é adicionada a um excesso de solução padrão de iodo, acidificada com solução de HCl 0,1M, e o excesso de iodo, titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio, previamente padronizado, utilizando solução de amido como indicador.

Para os cálculos da concentração, leva-se em conta que:

$$1 \text{ mL de I}_2 \text{ 0,05 M} = 1,603 \text{ mg de S}^{2-}$$

Procedimentos

5 mL da solução de sulfeto (ou alquiltióis) é adicionada a 10 mL de solução de Iodo 0,05 M, em erlenmeyer, acidificado com 5 mL de solução de ácido clorídrico 0,1 M. O excesso da solução de Iodo é titulado com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, previamente titulada, até o aparecimento de uma coloração amarela. Adiciona-se 1 mL de solução indicadora de amido e prossegue-se a titulação até o aparecimento de uma coloração azulada. O volume referente à solução de sulfeto (ou alquiltiol) é calculado a partir da diferença entre a titulação do Iodo (branco) e a titulação do Iodo na presença de sulfeto (ou alquiltiol).

Apêndice D

Síntese da 4,9,16,23-ftalocianina de cobre (II) tetraminada

A síntese da 4,9,16,23-ftalocianina tetraminada e metalada com cobre, foi realizada em duas etapas, conforme descrito pela literatura. [202] Na primeira obteve-se como produto a 4,9,16,23-tetranitroftalocianina de cobre (II) e na segunda, a tetraminofthalocianina de cobre foi obtida como produto final. Para isto foram utilizados os seguintes reagentes: nitrobenzeno, sulfato de cobre pentahidratado, de cloreto de amônio, molibdato de amônio, cloreto de sódio, sulfeto de sódio e uréia todos p.a. da MERCK e ainda ácido 4-nitroftálico p.a. da ALDRICH e etanol p.a. da VETEC. Também foram utilizadas soluções de ácido clorídrico 1,0 M e hidróxido de sódio 1,0 M preparadas a partir da diluição do padrão p. a. da MERCK.

Na primeira etapa, 1,2 g de sulfato de cobre pentahidratado, 3,7 g de ácido 4-nitroftálico, 0,45 g de cloreto de amônio, 0,05 g de molibdato de amônio e uréia em excesso (5-6 g) foram cuidadosamente colocados em um frasco de três bocas com capacidade 100 mL, contendo 25,0 mL de nitrobenzeno. A temperatura de reação da mistura foi lentamente aumentada para $185 \pm 5^\circ\text{C}$ e mantida assim por quatro horas e trinta minutos sob agitação. O produto sólido foi cuidadosamente lavado com álcool etílico por várias vezes para remover todo o resíduo de nitrobenzeno. Após, Foi adicionado ao produto 50 mL de ácido clorídrico 1,0 M saturado com NaCl e fervido por 5 minutos, resfriado à temperatura ambiente e filtrado. O sólido restante foi tratado com 50 mL de hidróxido de sódio 1,0 M contendo 20 g de cloreto de

sódio e aquecido a 90 °C até que a evolução da amônia cesse. O produto sólido após a filtração foi tratado com ácido clorídrico 1,0 M e separado por filtração á vácuo. O tratamento alternado com ácido e clorídrico e hidróxido de sódio foi repetido 2 vezes. A 4,9,16,23-tetranitroftalocianina de cobre (II) foi lavada com água repetidamente para a remoção do cloreto. O complexo azul foi seco a 125°C.

Na segunda etapa, aproximadamente 10 g de 4,9,16,23-tetranitroftalocianina de cobre (II) foi cuidadosamente colocada em 250 mL de H₂O. Adiciona-se 50g de sulfeto de sódio (Na₂S.9H₂O) e foi agitado a 50°C por 5 horas. O produto sólido foi separado por centrifugação e tratado com 750 mL de ácido clorídrico 1,0 M. O precipitado azul resultante foi separado por filtração á vácuo e depois tratado sob agitação com 500 mL de hidróxido de sódio por uma hora. O complexo sólido verde escuro foi separado por filtração á vácuo. O produto foi repetidamente tratado com água e filtrado até que o material fique livre do hidróxido de sódio e cloreto de sódio. O complexo de cobre puro foi secado e armazenado em dessecador á vácuo.

Apêndice E

Síntese do Acetilacetonato de Cobre - $\text{Cu}(\text{acac})_2$

A síntese do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ foi realizada em laboratório, sendo um procedimento de fácil execução. Os reagentes utilizados foram: Cloreto de cobre (II) dihidratado, acetilacetona, metanol, acetilacetonato de sódio e pentóxido de fósforo. Todos estes reagentes eram ultra puros da MERCK.

Inicialmente, dissolveu-se 1,2 g de cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 25,0 mL de água, acrescentando 1,5 mL de acetilacetona dissolvidos em 15,0 mL de metanol. À este meio de reação, adicionam-se lentamente, 2,04 g de NaCH_3COO dissolvidos em 15,0 mL de água. Aquece-se a reação à 80°C durante 15 minutos. Resfria-se à temperatura ambiente, utilizando-se posteriormente um banho de gelo. O produto apresenta-se na forma de um sólido azul-cinza, que deve ser lavado com 50,0 mL de água gelada e secado em dessecador sob pentóxido de fósforo, sob vácuo.