UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Desenvolvimento de Novos Materiais para a Detecção de Pesticidas

NELSON CONSOLIN FILHO

Tese apresentada à Área de Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de Doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli
Mattoso

São Carlos

2002

“Não devemos exigir que a ciência nos revele a verdade. Num sentido corrente, a palavra verdade é uma concepção muito vasta e indefinida. Devemos compreender que só podemos visar a descoberta de realidades relativas. Além disso, no pensamento científico existe sempre um elemento poético. A compreensão de uma ciência, assim como apreciar uma boa música, requer em certa medida processos mentais idênticos. A vulgarização da ciência é de grande importância se proceder de uma boa fonte. Ao procurar-se simplificar as coisas não se deve deformá-las. A vulgarização tem de ser fiel ao pensamento inicial. A ciência não pode, é evidente, significar o mesmo para toda gente. Para nós a ciência é em si mesma um fim, pois os homens da ciência são espíritos inquisidores, A sociedade torna possível o trabalho dos sábios, alimenta-os. Tem pois o direito de lhes pedir por seu lado uma alimentação digestiva...”

Albert Einstein

Dedico este trabalho aos meus pais,
Nelson e Maria Ivonete, minhas irmãs,
Caroline, Cristiane e Viviane, e à Sônia,
pelo amor e carinho.....

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pelo dom da vida.
- Ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, meu orientador, pelo seu apoio, amizade e confiança, depositados em mim, pela sua incansável e valiosa orientação, porque sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.
- Ao Dr. Everaldo Carlos Venancio, pelas valiosas discussões, mesmo que, algumas vezes estressantes, mas que contribuíram muito para a minha formação científica. Ah...., para aliviar o estresse, sempre tinha um churrasquinho no final de semana.
- Ao Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz, pela sua co-orientação
- Aos amigos da Embrapa – Instrumentação Agropecuária, Fábio César, Martha, Mercedes, Marcilene, Alessandra, Totó, Leonardo, Elisângela, Eduardo, Marcos Piza, Eliandro, Priscila.
- Aos amigos de república, Marcos, Zé Fernando, Rogério Moreno, Moacir, Rogério Sartori, Humberto, Wendell, Marcelo, Jorge, Cláudio, Celso, George, Maurício, Odair, Luci, Victor. Aos mascotes da casa, Dahnann, Bob e Bethovenn, pelas horas de descontração.
- Aos técnicos da Embrapa, Renê e Ferrazini, pelo inestimável apoio técnico.
- Às secretárias da Embrapa, Ana Maria, pelas valiosas ajudas nos acertos de contas com a Fapesp, e à Alessandra Siqueira, pela eficiência na hora de resolver alguns problemas.
- À Profa. Dra. Márcia Temperini do IQ-USP e ao Dr. Carlos Constantino (“Cazé”), pelas ajudas na obtenção e interpretação dos espectros de Raman.
- À Embrapa – Instrumentação Agropecuária, pelo fornecimento de suas dependências e laboratórios, sem este apoio incondicional, nada teria sido feito.

- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, por terem me aceito como aluno de doutorado.
- Às secretárias Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Wladerez e Cristiane, pelos serviços prestados.
- À MSc. Sônia T. Tanimoto, pela sua paciência, colaboração e carinho nas horas difíceis, e também por ter compartilhado comigo as horas boas.
- À todos que não mencionei aqui, mas que direta ou indiretamente ajudaram a contribuir para a realização deste trabalho.
- **À Fapesp, tanto pelo apoio financeiro (Proc. nº 98/12823-0), quanto pelas ótimas sugestões fornecidas pela sua assessoria no decorrer deste trabalho, que outras instituições de fomento à pesquisa se espelhem neste exemplo de organização, que faz com que a pesquisa neste país seja levada à sério.**

Publicações em Anais

PATERNO, L.G.; FERREIRA, F.C.; CONSOLIN, N.F.; PIZA, M.A.; MATTOSO, L.H.C. (2000). "Using the Self-Assembly Technique for Natural Polymers Systems". In: Third International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNAPol/2000, São Pedro/SP/Brazil. p. 22-26.

CONSOLIN, N.F.; VAZ, C.M.P.; MARTIN-NETO, L.; MATTOSO, L.H.C. (2000). "Desenvolvimento de Novos Materiais para Detecção de Pesticidas". In: VII Simpósio Latinoamericano de Polímeros – SLAP/2000, Havana/Cuba, p. 167.

CONSOLIN, N.F.; MATTOSO, L.H.C.; VAZ, C.M.P. (2000). "Estudo da Adsorção dos Herbicidas Imazaquin e Atrazina em Polímeros". In: 14^º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat/2000, São Pedro/SP., p. 181.

CONSOLIN, N.F.; CARRIZO, M.; VAZ, C.M.P.; MARTIN-NETO, L.; MATTOSO, L.H.C. (2000). "Adsorção de Herbicidas em Polímeros". In: III Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM/2000, São Carlos/SP., p. 179-180.

CONSOLIN, N.F.; VENANCIO, E.C.; VAZ, C.M.P.; MATTOSO, L.H.C. (2001). "Interação de Filmes Automontados de Poli(o-etoxianilina) e Herbicidas". In: IV Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM/2001, São Carlos/SP., p. 141-142.

CONSOLIN, N. F.; VENANCIO, E.C.; RIUL, A.J.; VAZ, C.M.P.; MATTOSO, L.H.C. (2001). "Efeito de Dopagem de Poli(o-etoxianilina) Induzida por Herbicidas". In: 6^º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium – ABPol/2001, Gramado/RS., p. 736-738.

CONSOLIN, N. F.; VENANCIO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; MATTOSO, L. H.C. (2002). "Interaction Between Polyaniline and Pesticides". In: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals – ICSM/2002, Shanghai/China, Book Center for Theoretical Physics-Fudan University, p. 191.

CONSOLIN, N. F.; VENANCIO, E. C.; VAZ, C. M. P.; MATTOSO, L. H.C. (2002). "Detecção de Imazaquin pelo Uso de Eletrodos Interdigitados Modificados com Polímeros Condutores". IN: XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Electroquímica – SIBAE/2002, Évora/Portugal, 5336P, Cd-Rom do congresso.

Trabalhos Submetidos e a serem Submetidos em Periódicos Indexados

CONSTANTINO, C. J. L.; RIUL Jr., A.; VENANCIO, E. C.; CONSOLIN, N. F.; ANTUNES, P. A.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA Jr., O. N.; AROCA, R. F.; MATTOSO, L. H. C. "EFFICIENT COMBINATION OF LANGMUIR-BLODGETT FILMS OF PERYLENE DERIVATIVES AS A TASTE SENSOR". Submetido para publicação na revista Advanced Materials em Abril/2002.

VENANCIO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; CONSOLIN, N. F.; MARTINETO, L.; MATTOSO, L. H. C. "STUDIES ON THE INTERACTION BETWEEN HUMIC SUBSTANCES AND CONDUCTING POLYMERS FOR SENSOR APPLICATION". A ser submetido.

VENANCIO, E. C.; BORATO, C. E.; FIRMINO, A.; CONSOLIN, N. F.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. "TIME SCALE EFFECT ON THE SELF-ASSEMBLED POLY(α -ETHOXYANILINE) FILM FORMATION". A ser submetido.

CONSOLIN, N. F.; VENANCIO, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; MATTOSO, L. H. C.; "INTERACTION BETWEEN HERBICIDES (IMAZAQUIN AND ATRAZINE) AND POLYMERS (POLYANILINE AND LIGNIN). A ser submetido.

CONSOLIN, N. F.; VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. "DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE IMAZAQUIN UTILIZANDO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM POLIANILINA". A ser submetido.

Patentes Requeridas

Patente requerida ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) cujo o Título é: "SENSOR ELETROQUÍMICO DE PASTA DE CARBONO À BASE DE PLÁSTICOS CONDUTORES PARA A DETECÇÃO DE IMAZAQUIN".

RESUMO

A fabricação de sensores à base de polímeros condutores tem despertado um enorme interesse científico e tecnológico devido à necessidade de materiais ativos para sensores e à grande demanda por diferentes tipos de sensores em inúmeras aplicações. Neste sentido, esta tese foi dedicada ao estudo de polímeros na aplicação de sensores eletroquímicos para detecção de pesticidas, mais precisamente o herbicida imazaquin. Primeiramente realizou-se um estudo de solubilidade dos polímeros em meio aquoso para se verificar qual o mais ou menos solúvel, para a possível utilização destes nos experimentos seguintes, já que, trabalhou-se em meio aquoso. Foram realizados estudos de adsorção (cinética e equilíbrio), para verificar quais polímeros (adsorvatos) e herbicidas (adsorventes) se interagiam mais. No estudo do equilíbrio de adsorção foram estudados dois Modelos de Isotermas (Langmuir e Freundlich) . No estudo referente a Langmuir, verificou-se uma melhor interação entre o imazaquin e os polímeros (Pani-1, Pani-2 e LFRT), devido a estes terem um melhor ajuste a este Modelo. No estudo referente a Freundlich, o imazaquin também foi o que mais se adaptou a este Modelo. No estudo da cinética de adsorção em pH próximo da água ($\text{pH} \approx 6,9$ – pH aquoso), verificou-se que, o imazaquin é que teve uma maior adsorção com os polímeros Pani-1 e Pani-2. No estudo da cinética de adsorção em função do pH, verificou-se que, com excesso de polímero (no caso da polianilina) no meio de adsorção (50 mg de polímero para 25 mL de solução de imazaquin), este não mudava a sua estrutura original, conforme se verificou nos estudos de cálculos estequiométricos, espectroscopia Raman e condutividade elétrica. Realizou-se estudos de interação em meio aquoso entre um derivado da polianilina (poli(o-etoxianilina)-POEA) e os herbicidas (imazaquin e atrazina) e através deste estudo vimos que quando trabalhamos em um pH próximo de 5 ocorre uma melhor interação entre a POEA e os herbicidas. Após isto, realizou-se estudos eletroquímicos por voltametria cíclica, no qual foram utilizados como eletrodos de trabalho o eletrodo de pasta de carbono (EPC) e o eletrodo de pasta de carbono modificado com Pani-2 (EPC-Pani-2) e como herbicida foi o imazaquin. Foram estudados alguns parâmetros para a otimização do experimento (velocidade de varredura, eletrólito suporte, quantidade de polímero na pasta de carbono, resposta eletroquímica dos eletrodos no eletrólito suporte e influência do pH no comportamento do imazaquin na superfície dos eletrodos). Os parâmetros otimizados foram: velocidade de varredura=20mV/s , eletrólito suporte= tampão acetato e quantidade de polímero=5% (Pani-2). Após isto, realizou-se o procedimento analítico para a determinação do Limite de Detecção (LD) e vimos que o sistema de detecção mais sensível foi o EPC-Pani-2 em $\text{pH}=2,5$, o qual foi 3,26 vezes mais sensível que o sistema EPC em $\text{pH}=2,5$. Foi também realizado um estudo do efeito de interferentes no eletrodo EPC-Pani-2. Neste caso, foram estudadas três amostras de águas (pura/MiliQ, tratada/SAAE e não tratada/Ribeirão Feijão), vimos que, o sistema que teve o maior limite de detecção foi a medida realizada em água MiliQ, seguida de água não tratada e água tratada, o que pode ser explicado pela interferência dos componentes químicos presentes na água tratada, diminuindo a sensibilidade do eletrodo neste meio. Nos testes de recuperação realizados nestas amostras de águas, notou-se uma diminuição da recuperação com relação a água pura MiliQ das águas tratada e não tratada, mas mesmo assim obteve-se uma boa recuperação (acima de 86%). No estudo realizado em microeletrodos interdigitados, primeiramente acompanhando-se o crescimento dos filmes, pudemos constatar o

crescimento do filme de Pani-2 em substrato de vidro foi possível a partir de uma concentração de 1 mM e nos filmes de POEA e POEA/LS de concentrações de 1 mM. Vimos que cada camada ou bicamada depositada contribuiu com aproximadamente uma mesma quantidade de material para o filme, observando assim o crescimento destes. Após isto, realizou-se o crescimento de apenas uma camada ou bicamada em microeletrodos interdigitados e foram efetuadas medidas de capacitância em uma frequência fixa (400 Hz) com estes microeletrodos em soluções de imazaquin. Os resultados mostraram que há uma saturação do imazaquin na superfície dos eletrodos quando utilizamos concentrações maiores que 10 mg/L do herbicida. E o microeletrodo mais sensível na aplicação analítica deste estudo foi o composto de filme de 1 bicamada de POEA/LS com um Limite de Detecção de 1,407 mg/L.

1 – INTRODUÇÃO

Na agricultura, em particular, o uso descontrolado de pesticidas tem provocado um enorme impacto ambiental, principalmente no que se refere a contaminação de águas de rios e mananciais.

Há muito tempo, quando o homem iniciou o desenvolvimento da agricultura, surgiram diversas pragas que acabavam por destruir uma parcela significativa da plantação. Como consequência, iniciou-se o uso de certas substâncias tóxicas naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas, que eram eficazes no combate de certas pragas. Iniciou-se então a era dos pesticidas, que hoje são representados por diversas classes como os organoclorados, organofosforados, picloram, carbamatos, etc. Mesmo com todos os esforços realizados para desenvolver métodos alternativos de controle de pragas, como o controle biológico, nada indica que, num curto prazo de tempo, os pesticidas sejam substituídos por qualquer um destes métodos alternativos.

Polêmicos até mesmo na denominação, ora chamados de agrotóxicos, ora de defensivos agrícolas, ora apontados como a solução para a fome no mundo¹, ora utilizados com o objetivo inverso (“agente laranja” utilizado no Vietnã em 1965²), tais

substâncias, se aplicadas nas quantidades prescritas ao solo e condições ambientais, obedecendo os procedimentos especificados, atuam efetivamente com pequenos danos ao meio ambiente.

Portanto, torna-se necessário estudar os efeitos dos pesticidas e monitorar os níveis de resíduos no ambiente, de modo que sejam empregados de maneira adequada, visando minimizar seus efeitos negativos.

A partir disto, vários tipos de sensores vem sendo estudados para detecção de pesticidas. A detecção de espécies químicas por meio de sensores se constitui hoje numa das áreas mais investigadas em ciência e tecnologia, devido a sua grande importância e variedade de aplicações. O controle de qualidade de alimentos e de bebidas, bem como avaliação da quantidade de poluentes encontrados no ar, nos solos e nas águas, requerem sensores que consigam detectar substâncias particulares, de modo específico e seletivo³.

O objetivo específico deste projeto foi o desenvolvimento de métodos alternativos para a determinação de pesticidas em sistema aquoso, com a principal característica de ser de simples execução, rápido e de baixo custo, quando comparado a outras técnicas. Para tanto, utilizou-se técnicas eletroanalíticas.

Neste contexto, este projeto faz parte de uma linha de pesquisa da Embrapa Instrumentação Agropecuária que visa a desenvolver metodologias, equipamentos e sensores para avaliar, entender e monitorar o processo de contaminação de águas. Os pesticidas estudados foram os herbicidas imazaquin e atrazina, que são produtos amplamente utilizados no Brasil e no mundo. Inicialmente foram realizados testes de adsorção para se verificar a possível interação entre os herbicidas (adsorvatos) e os polímeros (polianilina e lignina). O herbicida que obteve mais interação com os polímeros estudados foi o imazaquin, estabelecendo-se assim um plano de ação que

culminou com o desenvolvimento de dois sistemas de análise, baseados nas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

O trabalho realizado nesta tese pode ser dividido em cinco partes:

1 – Realização de experimentos para verificar a interação entre os herbicidas e os polímeros através de estudos de adsorção, tanto no estudo da cinética, quanto no estudo do equilíbrio de adsorção, e assim selecionar os melhores adsorventes e adsorvatos, bem como estabelecer um modelo proposto de interação.

2 – Aplicação de técnicas (espectroscopia Raman e condutividade ac), para se verificar o possível estado de protonação da polianilina, antes e após o estudo de adsorção.

3 – Realização de estudos de interação em meio aquoso dos herbicidas com o polímero poli(o-etoxianilina) – POEA, que é um derivado da polianilina e solúvel em água, já que este foi utilizado na deposição em forma de filmes em microeletrodos interdigitados, para realização de medidas de impedância.

4 – Realização de estudo de crescimento de filmes em substrato sólido (vidro ou quartzo), para a deposição destes filmes em microeletrodos interdigitados, para realização de medidas de impedância.

5 – Aplicação de uma metodologia de montagem dos eletrodos de pasta de carbono modificado e microeletrodo interdigitado e estabelecer um sistema de medida no qual calcula-se o limite de detecção, para se verificar a sensibilidade e confiabilidade na quantificação do imazaquin, bem como, na realização de testes em amostras reais (águas tratada e não tratada) para o entendimento das interferências causadas pelas substâncias presentes nessas amostras, nos mecanismos eletroquímicos e conseqüente diminuição de sensibilidade.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Polímeros Condutores

Os polímeros condutores intrínsecos formam uma classe de novos materiais que atualmente vem atraindo um grande número de pesquisadores, quer sejam de instituição de ensino e pesquisa como de indústrias. Isso se deve aos avanços alcançados na última década, em particular com o polipirrol e polianilina, propondo novas rotas de síntese e de processamento, bem como estudos de cunho teórico, predizendo a correlação entre a sua estrutura e as suas propriedades eletrônicas^{4, 5 e 6}. Esses novos materiais têm um vasto campo de aplicações, podendo ser utilizados como materiais de eletrodos para baterias descartáveis e recarregáveis⁷, em células fotovoltaicas⁸, como dispositivos de junções para formar diodos⁹, em dispositivos eletrocromicos¹⁰, sensores eletrônicos¹¹ e dispositivos eletrônicos moleculares, entre outras. Isso tem tornado o emprego de polímeros condutores intrínsecos uma realidade nos últimos anos, com alguns tipos de produtos sendo comercializados por indústrias especializadas. Neste momento passamos por uma grande revolução no setor de microeletrônica, onde cada vez mais os plásticos têm ocupado posição de destaque.

Os polímeros condutores fazem parte desta revolução no cenário tecnológico. Versáteis, leves e relativamente baratos, são sem dúvida qualidades que tem despertado o interesse nestes novos materiais. Podemos citar alguns produtos a base de polímero condutor disponíveis no mercado, dentre as quais destacam-se formulações de polianilina para proteção anti-corrosiva, comercializadas pela Zipperling (Alemanha)¹², baterias a base de polianilina fabricadas pela Bridgestone-Seiko, fibras recobertas por polipirrol e polianilina desenvolvidos pela Miliken Co. (Estados Unidos), formulações de politiofeno produzidas pela Bayer e sensores de aromas fabricados pela Abtech (Estados Unidos)¹³. Segundo Roth¹⁴, um pesquisador da área, o número de indústria envolvidas no desenvolvimento de aplicações tecnológicas destes materiais tem crescido muito, ultrapassando uma centena, o que demonstra a enorme potencialidade destes polímeros.

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977¹⁵, pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade, $\sigma=10^{-5}$ S/cm) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma=10^2$ S/cm). O polímero neutro isolante é convertido num complexo iônico, que consiste de um cátion (ou ânion) polimérico e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores¹⁶⁻¹⁸, tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. O poliacetileno ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade^{15,16} igualando-se ao do cobre (10^5 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental e improcessabilidade (insolubilidade e infusividade) do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

2.1.1 – Polianilinas

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo:

Figura 1: Estrutura da Polianilina.

composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina)¹⁹. Os diferentes graus de oxidação da Pani são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25; e 0 respectivamente.

O estado de oxidação esmeraldina é o mais importante dentre os encontrados para a polianilina, pois depois de dopado atinge os maiores valores de condutividade²⁰,

entre 1 e 5 S/cm. Neste instante, surge a diferença no conceito de dopagem de polímeros condutores. A dopagem da esmeraldina é feita por meio da protonação do polímero em solução ácida aquosa²⁰, onde os átomos de nitrogênio são protonados envolvendo uma reação do tipo ácido-base. Neste processo não ocorrem reações redox e portanto o número de elétrons da cadeia não é alterado, o que o difere de todos os outros polímeros condutores. Além disso, a carga positiva resultante é acomodada em átomos de nitrogênio e não de carbono. Estudos de ressonância paramagnética de elétrons²¹ e da susceptibilidade magnética de Pauli²¹ indicaram que a polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona) que originam uma banda de condução polarônica. O mecanismo de dopagem pode ser melhor visualizado na Figura 2 a seguir:

Figura 2: Processo de dopagem da polianilina no estado esmeraldina.

Por esta razão, a polianilina (Pani) e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e

suas propriedades únicas. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas inclusive industrialmente²²⁻²⁵. Além disso, a Pani atingiu²⁶ condutividade da ordem de 10^4 S/cm para um polímero de alto peso molecular uniaxialmente orientado.

2.1.1.1 – Espectroscopia Raman de Polianilina

São descritos, à seguir, os trabalhos mais importantes que utilizaram a espectroscopia Raman ressonante na caracterização da polianilina.

Furukawa e col.²⁷ realizaram um estudo vibracional da polianilina utilizando a espectroscopia Raman ressonante para uma possível atribuição de bandas. Foram obtidos os espectros de Pani em suas formas básica e dopada, bem como dos polímeros com substituições isotópicas por ^{15}N e/ou ^2H . Utilizando diferentes radiações excitantes foi possível selecionar diferentes grupos cromóforos do polímero facilitando, assim, uma melhor atribuição das frequências vibracionais.

A banda localizada em 1471 cm^{-1} no espectro da base esmeraldina, utilizando a radiação excitante 632,8 nm, desloca-se para 1458 cm^{-1} com a substituição isotópica por ^{15}N e para 1462 cm^{-1} com a substituição por ^2H . Esta banda foi atribuída a uma mistura dos modos vibracionais de estiramentos $\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{HC}=\text{CH}$ de estruturas quinona diimina, com maior contribuição do primeiro modo vibracional devido ao maior deslocamento de frequência ocasionada quando o nitrogênio foi substituído.

Outra atribuição bastante confiável foi a da banda em 1161 cm^{-1} , referente à deformação $\beta\text{C}-\text{H}$ no plano da estrutura quinônica. Com a substituição isotópica por ^2H esta banda deslocou-se para 862 cm^{-1} , mas com a substituição por ^{15}N não ocorreu deslocamento da banda.

No caso do sal de esmeraldina a banda em 1484 cm^{-1} ($\lambda_0=632,8\text{ nm}$) não sofreu grande deslocamento com a substituição por ^{15}N , mas deslocou 8 cm^{-1} na substituição por ^2H . Desta forma esta banda não pode ser atribuída unicamente a um estiramento $\nu\text{C}=\text{N}$, mas a uma mistura dos modos de estiramento $\nu\text{HC}=\text{CH}$ e deformação de ângulo $\beta\text{C-H}$ de estruturas quinônicas.

As bandas em 1324 e 1344 cm^{-1} não sofreram deslocamento de frequência quando deuteradas, mas deslocaram de 5 cm^{-1} com a substituição isotópica por ^{15}N . Estas bandas foram atribuídas ao estiramento $\nu\text{C-N}^{*+}$ da estrutura semiquinônica no polímero.

O espectro Raman ressonante do sal de esmeraldina para a radiação excitante em $457,9\text{ nm}$ consiste basicamente de bandas que podem ser atribuídas a modos do benzeno p-dissubstituído. A banda em 1626 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento $\nu\text{C-C}$ (modo $8a$)²⁸, enquanto a banda em 1193 cm^{-1} foi atribuída à deformação no plano $\beta\text{C-H}$ no plano devido a seu deslocamento de 317 cm^{-1} após deuteração.

Bartonek e col²⁹. monitoraram através da espectroscopia Raman ressonante ($\lambda_0=457,9\text{ nm}$) o comportamento da polianilina em função de seu grau de protonação.

2.1.2 – Poli(o-etoxianilina), POEA

A poli(o-etoxianilina), POEA, é um polímero condutor intrínseco de eletricidade derivado da polianilina. Apesar de exibir menor condutividade elétrica que a própria polianilina, este polímero pode ser solubilizado em diversos tipos de solventes, inclusive a água, devido a presença do substituinte $-\text{OC}_2\text{H}_5$ (etoxila), o que facilita se trabalhar na forma de soluções e também o seu processamento sob forma de filmes e

recobrimentos³⁰. Na Figura 3 é mostrada a estrutura química deste polímero na forma dopada (sal de esmeraldina).

Figura 3: Estrutura química da poli(o-etoxianilina) na forma dopada. Os contra-íons foram omitidos.

2.2 – Lignina

A lignina é um polímero natural resultante da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes compostos (Figura 4): álcool coniferílico (grupo guaiacil), álcool sinapílico (grupo siringil) e álcool para-cumarílico (grupo p-hidroxifenil). Estes grupos (mostrados na Figura 4) unem-se por ligações C-C ou C-O-C, formando a lignina. A incorporação de uma nova unidade na estrutura da lignina é aleatória, resultando numa estrutura heterogênea de alta massa molecular, e constituída por vários grupos funcionais que tornam-na uma molécula de reatividade bastante complexa³¹.

As ligninas estão presentes em muitas espécies vegetais com teores que variam de 15 a 36%, de acordo com a espécie vegetal, e não possuem a mesma estrutura química em todas elas. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única (de estrutura definida), mas sim, como uma classe de materiais correlatos, constituída de carbono, hidrogênio e oxigênio, o que faz dela uma importante fonte desses elementos³¹.

Figura 4: Precursores da Lignina³¹

A oxidação controlada de lignina em vários meios tem ajudado a estabelecer sua natureza aromática e compreender melhor sua reatividade. Os produtos mais comuns da oxidação da lignina são: dióxido de carbono, ácidos carboxílicos (p.e. ácido fórmico e acético), ácidos dicarboxílicos (p.e. ácido malônico, succínico e oxálico), ácidos alifáticos, vanilina, compostos fenólicos³² e cetonas alifáticas e aromáticas³³. Muitos processos eletroquímicos tem sido realizados com diferentes tipos de lignina e os produtos principais obtidos são os mesmos da oxidação química³².

Durante a oxidação eletroquímica ou química (p.e. com ácido fórmico), a lignina sofre mudanças em seus grupos funcionais. O número de grupos C=O e -COOH aumentam e o número de grupos metoxilas diminuem devido a reações de desmetoxilação e clivagens oxidativas de ligações alquil-aril e alquil-alquil³³. Um exemplo de obtenção clássica é a lignina obtida através do ácido fórmico, a estrutura mais provável seria:

Figura 5: Estrutura da lignina obtida pelo processo ácido fórmico

Em meio aquoso, foi sugerido que o radical fenoxi e os cátions produzidos durante a oxidação de estruturas guaiacil reagem com moléculas de água; isto é seguido da ruptura de ligações alquil-aril e alquil-alquil produzindo estruturas quinóides que podem sofrer posterior oxidação a moléculas contendo grupos carboxílicos³³. Podem ocorrer também reações de condensação durante a oxidação de lignina com platina em soluções apróticas não aquosa³³. Isso é validado pela observação da formação de dímeros quando o guaiacol é oxidado a 1,0 V vs. Ag/AgCl (s) em acetonitrila³³.

Um método de se diminuir a solubilidade da lignina em meio aquoso é fazendo uma reticulação na estrutura da lignina a partir de formaldeído, ou seja, compactando a estrutura da mesma, nesta compactação grupos $\text{—CH}_2\text{—}$ unirão os anéis aromáticos presentes na lignina formando uma barreira (empedimento estérico) à solvatação da água. A estrutura mais provável da lignina reticulada seria:

Figura 6: Estrutura da lignina reticulada com formaldeído.

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são:

- Grupos metoxilas ($-\text{OCH}_3$): é o grupo funcional mais característico da lignina. Embora as hemiceluloses contenham alguns grupos metoxilas, seu teor na madeira provém, praticamente, da lignina, sendo nas coníferas em torno de 16% e nas folhosas 22%.
- Grupos hidroxilas ($-\text{OH}$): estes são de natureza variada, isto é, fenólicos, assim como alifáticos primários, secundários e terciários. O conteúdo destes é em torno de 10%, tanto para coníferas como para folhosas.
- Grupos carbonilas ($-\text{C}=\text{O}$) e grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$).
- Grupos éter ($\text{R}-\text{O}-\text{R}$): aromáticos e alifáticos.
- Duplas ligações ($-\text{C}=\text{C}-$).
- Grupos éster ($-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$).

2.3 – Pesticidas

Desde a antigüidade, quando o homem iniciou as primeiras atividades agrícolas cultivando plantas de uma mesma espécie ao seu redor, deu-se início também ao desenvolvimento das pragas e doenças. A preocupação do seu controle é portanto, um problema tão velho quanto a agricultura.

Segundo Newman³⁴, os primeiros esforços para controlar quimicamente as pestes deram-se pelo uso de substâncias tóxicas de ocorrências naturais como mercúrio, enxofre e estratos de plantas como nicotina e piretro. A era dos modernos pesticidas sintéticos iniciou-se em 1939, quando as propriedades inseticidas do DDT foram descobertas. Os pesticidas tem hoje uma utilização bastante ampla, incluindo herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas, raticidas, fungicidas e bactericidas.

Basicamente os pesticidas são usados na agricultura com três objetivos: obtenção de grandes produções com altas produtividade, boa qualidade dos produtos e redução do trabalho e gastos com energia. Sem dúvida esses objetivos foram alcançados nessas últimas décadas. No entanto, o uso indiscriminado, sem critérios e sem conhecimento aprofundado de sua ação e efeitos, trouxeram e estão trazendo problemas muito sérios ao meio ambiente e conseqüentemente à qualidade de vida do ser humano.

Toda a experiência acumulada nesses cinquenta anos de uso intensivo de pesticidas, trouxe-nos por um lado uma maior conscientização e por outro muita preocupação. Relatos de mortes e intoxicações individuais e coletivas foram e tem sido relatadas com freqüência. Ferrer e Cabral³⁵ revisaram 63 casos descritos na literatura científica, neste século, relatando alguns dos casos mais dramáticos de contaminações ocorridos.

É extensa também a notificação de contaminações de águas subterrâneas e superficiais e alimentos (frutas, verduras, carnes e produtos industrializados). Segundo Ritter³⁶, que realizou uma revisão sobre a contaminação de águas subterrâneas nos Estados Unidos (país que mais utiliza pesticidas em todo o mundo), mais de setenta tipos diferentes de pesticidas já foram detectados em águas de lençóis freáticos de 38 estados até 1990. Dentre os pesticidas mais freqüentemente detectados encontram-se o nematicida aldicarb, o herbicida atrazina e os fumigantes de solo EDB, DCP, DBCP.

Vaz et al³⁷ estudou um método eletroquímico para a determinação analítica do herbicida atrazina em águas naturais, neste trabalho a voltametria e a polarografia de pulso diferencial foram empregadas no intuito de estabelecer um procedimento analítico adequado para a determinação de atrazina em soluções aquosas,

possibilitando aplicações na análise de águas naturais (rios, lagos, lençóis freáticos) e lixívia de solos assim como estudos de absorção do composto em solos.

Rupp e Zuman³⁸ estudaram a redução polarográfica de alguns pesticidas como de grupos nitro em acifluorfenol e laços dissulfídricos em thiram e após estas reduções estudaram também a adsorção destes em lignina. Os resultados mostraram que a adsorção dependia do pH do meio, devido a ambos fatores como o equilíbrio ácido-base envolvendo os pesticidas como também o equilíbrio envolvendo os grupos ácidos na lignina. O efeito da variação do arranjo espacial (estrutura terciária) da lignina com o pH, como indicado em estudos anteriores, não foi excluído. Em todos os casos, a adsorção em lignina kraft usada neste estudo foi menor do que a adsorção em ligninas naturais.

Privman et al³⁹ estudou a redução polarográfica da hexazinona (3-ciclohexil-6-(dimetilamino)-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-dione) e a adsorção desta em lignina. A hexazinona é reduzida em meio ácido em eletrodo de mercúrio gotejante em dois passos. O primeiro passo corresponde a uma redução e uma azometina protonada que é complicada a pH 2-4 pelo estabelecimento do equilíbrio de hidratação-desidratação. Medidas em pH 3,7 são convenientes para propósitos analíticos e foi usada para a adsorção da hexazinona em lignina. Em comparação com acifluorfenol, thiram e DCNA, como visto anteriormente, a hexazinona é menos fortemente adsorvida e rapidamente desorvida.

Os relatos e trabalhos citados acima sugerem a necessidade de se monitorar a qualidade das águas, solos e alimentos em regiões potencialmente sujeitas a contaminações pelo uso de pesticidas.

2.3.1 – Atrazina

Em 1952, J.R. Geigy, na Suíça, iniciou as pesquisas com derivados das triazinas com potencial de herbicidas⁴⁰. As propriedades herbicidas das cloro-triazinas foram registradas em 1955 e desde então numerosos derivados das triazinas foram sintetizados e apresentados por suas propriedades de herbicidas⁴¹.

Quimicamente, as triazinas são derivados nitrogenados heterocíclicos (estrutura de anel com átomos de diferentes tipos). No caso das triazinas o anel é composto de átomos de nitrogênio e carbono. A maioria das triazinas são simétricas (s-triazinas), ou seja, possuem átomos de N e C alternados no anel.

Dentre as triazinas, a atrazina é a derivação mais utilizada na agricultura. Atrazina é o nome comum para 2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina, que é um sólido cristalino branco, com solubilidade em água de 33 ppm a 27°C. Sua fórmula é apresentada a seguir:

Figura 7: Estrutura da atrazina.

A atrazina é largamente utilizada no controle de gramíneas anuais e plantas daninhas de folhas largas em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar, pinus e outras, em aplicação na pré-emergência e eventualmente na pós-emergência⁴².

Devido à sua baixa reatividade e solubilidade em água, a atrazina é razoavelmente estável e persistente em águas no solo⁴³, de tal modo que resíduos e

metabólitos já foram encontrados em águas subterrâneas após um longo período da sua aplicação⁴⁴.

Além das propriedades apresentadas, o herbicida atrazina possui um peso molecular igual a 215,69 g/mol, é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. Sua solubilidade em água é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta bastante em soluções cujo o pH é menor que 2,0⁴⁵.

A meia vida (tempo de dissipar a metade da quantidade inicial) da atrazina⁴⁶ varia de vinte a mais de cem dias. Entretanto existem casos extremos, citados na literatura, onde a meia vida pode ser superior a trezentos dias, dependendo do ambiente: gelo, pH e ausência de oxigênio. Sua degradação no meio ambiente é causada por agentes biológicos, químicos e fotoquímicos. O principal mecanismo de degradação química dá-se por meio de reações de hidrólise⁴⁷. É praticamente estável em meios neutros, levemente ácidos ou alcalinos. Na presença de meios fortemente ácidos ou alcalinos, a atrazina é hidrolizada para hidroxiatrazina⁴⁸:

Figura 8: Processo de hidrólise da atrazina.

A Tabela I, extraída de Dillon⁴⁸ mostra o efeito do pH e da temperatura na taxa de hidrólise da atrazina.

Tabela I: Meia-vida de hidrólise da atrazina em função do pH e temperatura⁴⁸.

pH	TEMPERATURA (°C)	MEIA VIDA (horas)
1	25	80
1	40	33
1	60	12
1	80	5
2	25	331
3	25	1381
12	25	295
13	25	36
14	25	5
14	40	2
14	60	0,7
14	80	0,3

2.3.2 – Imazaquin

O imazaquin é um herbicida da classe das imidazolinonas conhecido comercialmente como Scepter. Seu nome químico é ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-ilo]-3-quinolinacarboxílico. Sua estrutura encontra-se na Figura 9. Tem como principal uso o controle de ervas-daninhas em plantações de soja na pré e pós-emergência e ocasionalmente em turfas no caso do Japão e Estados Unidos.

Figura 9: Estrutura do Imazaquin

O imazaquin é pouco solúvel na água, cerca de 60 mg/L e mais solúvel em solventes orgânicos como etanol e acetona (0,3 g/100mL, em ambos o solventes). Sua estabilidade hidrolítica mais estável é na forma neutra, mas sua molécula pode estar ionizada dependendo do pH conforme as estruturas moleculares mostradas nas Figuras 10 e 11:

Figura 10: Variações de estabilidade hidrolítica do Imazaquin em pH abaixo de 3 (espécie 1), entre 3 e 5 (espécies 2 e 3) e entre pHs 5 e 9 (espécie 4)⁴⁹.

Figura 11: Espécie molecular do imazaquin acima de pH 10⁴⁹.

Os valores das constantes de dissociação ácido-base variam de 2.8 a 3.1, 3.8 a 3.9 e 11.4, para as espécies 1, 2, 3 e 4 respectivamente.

Em pH abaixo de 3, predomina a espécie 1, entre os pHs 3 e 5, predominam as espécies 2 e 3 (esta última menos importantes do que a espécie 2). Entre pH 5 e 9, predomina a espécie 4 e pHs acima de 10, possui uma certa quantidade da espécie 5.

A adsorção deste herbicida no solo depende muito do pH do meio. O pH onde há maior adsorção é 3 de acordo com o aumento do pH, decresce a adsorção do imazaquin no solo.

Há uma faixa de pH (2-6) onde uma pequena variação de seu valor pode influenciar fortemente a adsorção pela concentração de espécies que ligam-se ao solo⁴⁹.

2.4 – O Processo de Adsorção

Independente da interface em estudo, os resultados de um experimento de adsorção são geralmente apresentados na forma de isotermas de adsorção. No caso de uma interface sólido-líquido, por exemplo, onde espécies dissolvidas no líquido são adsorvidas (adsorvato) na superfície do sólido, a isoterma de adsorção representa graficamente a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (g/g, mol/g, etc.) em função da concentração de adsorvato no líquido sobrenadante, no equilíbrio (g/L, mol/L, etc.).

O processo de adsorção depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida (adsorvato), da natureza do adsorvente e da concentração do adsorvato^{50, 51}.

A partir da análise de isotermas de adsorção pode-se obter informações importantes sobre o processo de adsorção, como por exemplo:

- a) a existência de um ou mais tipos de sítios ativos na superfície do adsorvente;
- b) natureza das interações adsorvato-adsorvente;

- c) adsorção monomolecular ou em multicamadas;
- d) efeito da temperatura;
- e) velocidade de adsorção;
- f) capacidade máxima de adsorção do adsorvente para determinado adsorvato⁵².

As isotermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análise e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas^{53, 54, 55}.

2.4.1 – Isoterma de Langmuir

Para polímeros capazes de adsorver pesticidas em solução, a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato em solução em equilíbrio é freqüentemente interpretada pela isoterma de Langmuir^{53, 54, 55}. Este modelo de isoterma, embora proposto a muito tempo, é o mais amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção, válido para uma adsorção em monocamada num número finito de sítios idênticos.

A isoterma de Langmuir pode ser representada pela equação de uma reta:

$$C_2/n_2^s = (1/n^s K) + (C_2/n^s)$$

onde, C_2 é a concentração do adsorvato dissolvido no equilíbrio, n_2^s é a concentração do adsorvato adsorvido no equilíbrio. Construindo um gráfico de C_2/n_2^s versus C_2 , este apresenta uma inclinação $1/n^s$ e o intercepto $1/n^s K$. A partir daí, pode-se obter os

valores de n^s , que é uma medida da capacidade do adsorvente (ou ainda conhecida como o número de mols de sítios de adsorção) e K , que é a intensidade de adsorção (ou também interpretada como uma constante de equilíbrio)^{53, 56}.

Para o caso de soluções diluídas a equação de Langmuir fica:

$$q/(1-q) = K.C_2$$

onde, q é a fração de soluto adsorvido na superfície do sólido, no equilíbrio, C_2 a concentração da solução no equilíbrio e K uma constante.

A Figura 12 mostra uma típica isoterma de Langmuir, encontrada num processo de adsorção envolvendo uma interface sólido-líquido.

Figura 12: Isoterma de adsorção de Langmuir⁵⁷

2.4.2 – Isoterma de Freundlich

A formulação de Freundlich é largamente utilizada porque fornece boas descrições dos resultados experimentais. Valores de N podem ser menores ou maiores que 1, o que implica que b pode ser negativo ou positivo. Entretanto, valores de N mais

freqüentes estão próximos da unidade, correspondendo a uma isoterma linear. Neste caso o coeficiente de adsorção é equivalente a um coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida.

Segundo Giles et al.⁵⁸ a expressão que descreve a adsorção de um dado soluto em superfícies heterogêneas (diferentes energias de adsorção) é dada por:

$$Q = K_L w C_e^{(b+1)} / 1 + w C_e^{(b+1)} \quad (1)$$

onde: K_L , w e b são constantes, Q a quantidade adsorvida (mg/g) e C_e a concentração do solução em equilíbrio (mg/L).

A equação geral que representa a isoterma de Freundlich é apresentada abaixo:

$$w C_e^{(b+1)} \ll 1 \Rightarrow Q = K_F C_e^N; (K_F = K_L w; N = b + 1) \quad (2)$$

A isoterma de Freundlich pode ser identificada pela reta obtida num gráfico de Log. Q versus Log. C_e .

Isotermas de adsorção podem também ser expressas como uma função polinomial, como proposto por Lambert⁵⁹.

A forma da isoterma de adsorção é uma importante característica, pois fornece informações sobre os mecanismos de adsorção.

Giles et. al.⁵⁸ propuseram uma classificação de isotermas em várias categorias. Essa classificação é baseada na inclinação inicial $(dQ / dC_e)_{C_e=0}$ a qual é importante pois depende da taxa de variação inicial da superfície de adsorção.

A Figura 13 mostra 4 classes de isotermas junto com as condições correspondentes para o parâmetro b da equação (1). A seguir são descritas as principais características das isotermas apresentadas na figura 13.

Isoterma S: este tipo de isoterma tem uma inclinação não linear e convexa com relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de

moléculas adsorvidas aumenta. Isto implica numa associação entre as moléculas adsorvidas chamadas de “adsorção cooperativa”.

Figura 13: Classes (S, L, H e C) de isotermas de adsorção, de acordo com a classificação de Giles et. al.⁵⁸, $X/M = Q$.

Isoterma L: possui inclinação não linear e côncava com relação a abscissa. Corresponde a uma diminuição da disponibilidade de espaço para a adsorção à medida que a concentração da solução aumenta.

Isoterma H: é um caso especial da isoterma L e é observada quando a superfície do adsorvente possui uma alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Isoterma C: corresponde a uma constante de partição do soluto entre a solução e a superfície adsorvente. Condições que favorecem curvas C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto e solutos com grande afinidade com o substrato, permitindo fácil penetração.

As isotermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

A importância da classificação proposta por Giles⁵⁸ está no fato de poder ser utilizada para auxiliar no entendimento do mecanismo de adsorção.

A equação de Freundlich tem sido utilizada (no formato descrito à seguir), por muitos pesquisadores para o ajuste de seus dados nas isotermas tipo S, L e C:

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich e $1/n$ uma constante (índice da intensidade de adsorção) que depende da substância adsorvida e do meio adsorvente.

Um gráfico de Log. Q versus Log. C_e normalmente produz uma reta com inclinação $1/n$. O coeficiente K_F é obtido pela interseção da reta em $C_e = 1$ (Log. $C_e=0$). Para as isotermas do tipo S, $1/n > 1$ e do tipo C, $1/n = 1$.

As isotermas do tipo L são as mais comuns para adsorção de substâncias orgânicas em solos. Segundo Weber e Miller⁶⁰, o tipo de isoterma de adsorção reflete o adsorvente predominante no solo.

Para os casos onde os valores de $1/n$ são muito próximos da unidade, a equação de Freundlich torna-se apenas:

$$Q = K_d C_e \quad (4)$$

onde K_d ($\text{mg.g}^{-1} / \text{mg.L}^{-1}$ ou L/Kg) = K_F = coeficiente de distribuição ou de partição de uma substância num adsorvente específico.

A equação (4) é válida somente para o caso de $1/n=1$, como ocorre nas isotermas do tipo C, mas valores de K_d têm sido usados como índice aproximado para diversos conjuntos de dados que não obedecem as isotermas do tipo C⁶⁰.

2.5 – Filmes Poliméricos Ultra-Filmes

Filmes ultra-finos de materiais orgânicos têm ganhado uma grande atenção nos

últimos anos devido a sua aplicação potencial em ótica integrada, sensores, recobrimentos para redução de fricção, agentes de superfície para orientação de camadas, e em dispositivos de heterojunções, como diodos emissores de luz. A necessidade de se obter estruturas organizadas de moléculas com propriedade de interesse faz com que os filmes ultra-finos sejam uma alternativa viável, pois permite obter arquiteturas supramoleculares, engenhosamente construídas, com propriedades interessantes^{61, 62}.

As primeiras tentativas de produção de filmes ultra-finos de moléculas orgânicas foram propostas ainda no começo deste século por Langmuir⁶³ e anos mais tarde foi reformulada por Blodgett⁶⁴, sendo então a técnica nomeada de Langmuir-Blodgett (LB)⁶⁴. Nesta técnica, camadas monomoleculares (espessura de uma única molécula), comumente de ácidos graxos, são obtidas sobre uma subfase aquosa e então transferidas uma a uma para um substrato sólido desejado. Os filmes obtidos são organizados, em nível nanométrico, cujas propriedades podem ser controladas previamente à sua fabricação, variando-se as condições de deposição, o número de camadas e o tipo de material de depósito. No entanto, a manipulação das camadas pode, em muitos casos, apresentar dificuldades e ser bastante lenta, além do fato da técnica exigir ambientes de trabalho extremamente limpos e isolados, o que eleva o seu custo.

Alternativamente, Decher e colaboradores propuseram no início da década de 90, a técnica de auto-montagem (*Self-Assembly*, SA)⁶⁵, baseada na interação eletrostática entre moléculas contendo grupos iônicos, como compostos anfifílicos e polieletrólitos. Neste método, um substrato sólido previamente tratado é imerso na solução contendo policação. Posteriormente o conjunto é então imerso na solução contendo poliânion, resultando numa bi-camada com espessura variando entre 10 e

100 **CE**. Este processo pode ser repetido conforme o número de camadas que se deseja depositar, resultando num filme ultra-fino com multi-camadas. Utilizando medidas de espectroscopia de UV-visível, Decher e colaboradores⁶⁵ constataram em um aumento linear da absorbância do filme formado por moléculas anfifílicas, à medida que cada camada era depositada. Como a absorbância é diretamente proporcional a quantidade de material absorvente, o filme depositado tem sua espessura controlável por camada depositada, uma vez que cada camada contribuiu com aproximadamente uma mesma quantidade de material. Os filmes obtidos eram bastante homogêneos e exibiram franjas de interferência periódicas, quando observados por espalhamento de raios-X de baixo ângulo, revelando um certo ordenamento no filme⁶⁵.

A grande inovação desta técnica reside no fato de que a união entre as camadas moleculares e entre o substrato é mediada por atrações eletrostáticas^{65, 66}, embora outras forças secundárias possam colaborar para a adsorção. Com isso, este método dispensa a formação de ligações covalentes, como em processos de quimiosorção⁶⁷, nos quais a presença constante de impurezas pode proteger os grupos reativos das moléculas adsorventes, de forma que à medida que a deposição evolui, uma diminuição dos sítios de adsorção toma lugar, provocando defeitos nos filmes e consequentemente a interrupção do processo. Adicionalmente, este novo método apresenta vantagens sobre a clássica técnica LB, pois independe da forma e da topografia do substrato empregado, além de requerer equipamentos experimentais muito mais simples, exigindo apenas um béquer contendo a solução de depósito.

Devido a versatilidade da técnica de auto-montagem, filmes de outros materiais, com propriedades tecnológicas cada vez mais promissoras vêm sendo fabricados. Entre os mais utilizados, estão os polímeros condutores, com diversas publicações encontradas na literatura^{68, 69-72}.

As primeiras tentativas de se fazer filmes ultra-finos de polímeros condutores foram iniciadas por Royappa e colaboradores⁷³, que fabricaram filmes de poliacetileno pelo método LB, através da deposição de um precursor estável do referido polímero. No entanto, a transferência do filme para o substrato tornou-se uma problemática e mesmo com velocidade de imersão elevada o filme obtido não era uniforme. Como alternativa, Rubner e colaboradores⁷⁴ optaram pela utilização de uma cuba com dois compartimentos, onde conseguiram obter filmes mais regulares. Porém o tempo de secagem entre cada monocamada transferida levava cerca de 2 horas, o que de modo prático torna-se bastante dispendioso para uma eventual produção em escala comercial.

Alternativamente, Rubner e colaboradores⁶⁹ iniciaram estudos com filmes ultra-finos de polímeros condutores produzidos pela técnica de auto-montagem. Foram investigadas diversas combinações de polímeros condutores com polieletrólitos convencionais, recebendo maior atenção as combinações de poli(anilina sulfonada) (SPAN) e poli(tiofeno-3-ácido acético) (PTAA) com cloreto de poli(alilamina). A deposição alternada de polímeros condutores permitiu a obtenção de filmes ultra-finos, com espessura entre 200 e 300 Å, homogêneos e com total reprodutibilidade, uma vez que, novamente, a absorbância aumentou linearmente com o número de camadas depositadas. A utilização de medidas de UV-vis com luz polarizada, incidindo com um ângulo de 45° sobre os filmes, mostraram que as moléculas apresentaram orientação preferencial no plano do substrato. A condutividade elétrica de um filme contendo 15 camadas de SPAN dopado com HCl por 10 minutos foi da ordem de 10^{-3} S/cm^{69, 71, 73, 76}.

Paralelamente, filmes auto-montados de derivados de polianilina, hidrosolúveis, foram também fabricados⁶⁸. Os derivados de poli(o-metoxianilina) (POMA) e poli(o-etoxianilina) (POEA) são solúveis em água quando no estado dopado, resultando em

polycations que podem ser adsorvidos por atração eletrostática. Com isso, Mattoso e colaboradores⁶⁸ investigaram a combinação de POMA e POEA com polieletrólitos comerciais, como poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS) e poli(vinil sulfato de sódio) (PVS) e com derivados de celulose como carboximetilcelulose (CMC) também de natureza polieletrólítica. Os resultados obtidos em (Ref. 68) mostraram que a espessura dos filmes pode ser controlada, já que obtiveram um aumento linear da absorbância do filme em função do número de bi-camadas depositadas. Os filmes obtidos eram bastante homogêneos, com um número muito reduzido de defeitos, quando observados por microscopia eletrônica de varredura. Evidenciaram que a presença dos poliânions, em particular CMC, assegura o grau de dopagem dos filmes, já que a banda polarônica das polianilinas em torno de 700 nm permanecia inalterada mesmo quando os filmes foram lavados com soluções aquosas de pH=7,0. Este resultado não seria possível com os polímeros condutores sozinhos, uma vez que pequenas mudanças no seu pH são suficientes para desdopá-los⁶⁸. A partir disto estamos tentando entender o processo de formação dos filmes auto-montados de POEA depositados alternadamente com atrazina e imazaquim. Este novo sistema torna-se interessante, uma vez que ao decorrer deste trabalho estudaremos filmes auto-montados de POEA ou Pani depositados sobre microeletrodos interdigitados e também o efeito destes sobre soluções dos herbicidas.

2.6 – Técnicas Eletroanalíticas

A eletroquímica envolve fenômenos químicos associados à separação de cargas. Muitas vezes esta separação de cargas leva à transferência de carga, que pode ocorrer homogeneamente em solução, ou heterogeneamente na superfície do

eletrodo. Na realidade, para assegurar a eletroneutralidade, duas ou mais reações de transferência de carga ocorrem em direções opostas. Exceto no caso de reações redox homogêneas, as reações de transferência de carga estão separadas no espaço, usualmente ocorrendo em eletrodos diferentes, imersos em solução numa célula. Estes eletrodos estão ligados por meios condutores, tanto na solução (através do transporte iônico) como externamente (através de fios elétricos, etc.), de tal modo que a carga possa ser transportada⁷⁷.

As técnicas eletroquímicas envolvem medidas de parâmetros elétricos tais como corrente, potencial e carga como funções de parâmetros químicos. O uso de medidas elétricas visando a análise de espécies em solução encontra uma ampla faixa de aplicações, incluindo o monitoramento ambiental, o controle de qualidade industrial e as análises biomédicas.

Os processos eletroquímicos normalmente ocorrem na interface eletrodo/solução. A diferença entre as diversas técnicas eletroanalíticas está na natureza do sinal elétrico empregado. Os principais tipos de medidas eletroanalíticas são o potenciométrico e o potenciostático. Em ambos os casos pelo menos dois eletrodos (trabalho e referência) e uma solução contendo a espécie eletroativa de interesse são necessários. No caso particular das técnicas voltamétricas é comum a utilização de um terceiro eletrodo denominado contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar.

As técnicas potenciostáticas (potencial controlado) baseiam-se em situações dinâmicas (fluxo de corrente). Nesse caso, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é empregado para “forçar” uma mudança nas concentrações das espécies eletroativas na superfície do eletrodo por meio de um processo de oxidação ou redução eletroquímica. A corrente resultante desse processo redox é medida como uma função do tempo ou dos potenciais aplicados⁷⁸.

2.6.1 – Técnicas de Voltametria

A característica comum nas técnicas voltamétricas é que em todas elas aplica-se um potencial (E) ao eletrodo de trabalho e monitora-se a corrente resultante (i) que flui através da cela eletroquímica. Em alguns casos o potencial aplicado é variado continuamente com o tempo e em outros a corrente resultante é que é monitorada com o tempo (t). Assim, todas as técnicas voltamétricas podem ser descritas como alguma função de E , i e t .

O objetivo dos experimentos eletroanalíticos de potencial controlado é obter uma resposta de corrente que seja relacionada à concentração da espécie química sob investigação. Este objetivo é acompanhado pelo monitoramento da transferência de elétrons durante o processo redox da espécie de acordo com a equação:

Onde O e R são as formas oxidada e reduzida, respectivamente, do par redox. Essas reações ocorrem em uma dada região de potenciais que são cinética e termodinamicamente favoráveis à transferência de elétrons. Para os sistemas sujeitos às leis termodinâmicas, o potencial do eletrodo pode ser usado para estabelecer a concentração das espécies eletroativas na superfície ($C_O(0,t)$ e $C_R(0,t)$) segundo a Equação de Nernst:

$$E = E^0 + (2,3 RT/nF) \cdot (\log C_O(0,t)/C_R(0,t))$$

Onde E^0 é o potencial padrão para o par redox, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura Kelvin, n é o número de elétrons transferidos na reação e F é a constante de Faraday. $C_O(0,t)$ e $C_R(0,t)$, são as concentrações das espécies oxidada e reduzida, respectivamente, na superfície do eletrodo. A corrente resultante é denominada corrente faradaica porque ela obedece à lei de Faraday e o gráfico

corrente-potencial obtido é conhecido por voltamograma. A forma e a grandeza exatas das respostas voltamétricas são governadas pelos processos envolvidos nas reações de eletrodo. A corrente total é o somatório das correntes faradaicas, obtidas das soluções com e sem a espécie eletroativa de interesse, e a corrente responsável pela carga da dupla camada elétrica, conhecida como corrente capacitiva (não faradaica)⁷⁸.

Varredura de Potenciais

Os métodos de varredura de potenciais são os mais utilizados para o estudo dos processos de eletrodo. Existem dois métodos de varredura, a voltametria de varredura linear e a voltametria cíclica. O esquema básico que envolve a aplicação de uma varredura de potencial está representado na Figura 14.

Em voltametria de varredura linear, o varredura de potencial é feito apenas em uma direção, parando num valor escolhido E_f , por exemplo para $t=t_f$ na Figura 14. A direção do varredura pode ser positiva ou negativa e, em princípio, a velocidade de varredura tem qualquer valor.

Em voltametria cíclica, ao atingir $t=t_f$, a direção de varredura é invertida, como se demonstra na Figura 14, e variada até E_{min} , e depois invertida e variada para $E_{máx}$, etc.

Figura 14: Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximo, $E_{\text{máx}}$ e mínimo, E_{min} . A velocidade de varredura $dE/dt = v$. Para voltametria de varredura linear, considerar só um segmento. O fato do sentido de varredura inicial ser positivo é puramente ilustrativo.

Os parâmetros mais importantes em uma voltametria são:

- o potencial inicial, E_i
- a direção de varredura inicial
- a velocidade de varredura, v
- o potencial máximo, $E_{\text{máx}}$
- o potencial mínimo, E_{min}
- o potencial final, E_f

Não é comum, mas algumas vezes pode ser conveniente, variar os valores de $E_{\text{máx}}$ e E_{min} entre ciclos sucessivos.

Um exemplo de um voltamograma cíclico, ou seja, uma resposta de corrente medida em função do potencial é ilustrada na Figura 15.

Figura 15: Voltamograma Cíclico para um sistema reversível.

Uma corrente faradaica, I_f , devido à reação do eletrodo, é registrada na zona relevante de potencial onde ocorre a reação do eletrodo. Há também uma contribuição capacitiva: ao varrer o potencial, a carga da dupla camada elétrica varia. Esta contribuição aumenta com o aumento da velocidade de varredura. A corrente total é:

$$I = I_C + I_f = C_d (dE/dt) + I_f = vC_d + I_f$$

Assim $I_C \propto v$ e, $I_f \propto v^{1/2}$: Isto significa que, para velocidades de varredura muito elevadas, a corrente capacitiva deve ser subtraída de modo a obter valores exatos das constantes de velocidade⁷⁹.

2.6.1.1 – O Eletrodo de Pasta de Carbono

No ano de 1958, ADAMS, R. N.⁸⁰ descobriu um novo tipo de eletrodo de pasta de carbono sólido para uso em voltametria, o qual foi denominado de “eletrodo de pasta de carbono”(EPC). Adams construiu este eletrodo na tentativa de se obter um sistema que viesse a substituir o eletrodo gotejante de mercúrio, de superfície igualmente renovável, e com a vantagem de poder utilizá-lo em experimentos

eletroanalíticos que exigissem varreduras de potenciais em regiões mais anódicas (mais positivas), onde o mercúrio metálico sofre oxidação. A primeira idéia de Adams foi usar o mesmo dispositivo utilizado para o eletrodo gotejante de mercúrio, isto é, um capilar conectado a um reservatório cheio com uma suspensão de pó de carbono em um líquido orgânico conveniente. Essa nova concepção de eletrodo “gotejante” de pasta de carbono não teve êxito imediato devido a elevada resistência elétrica apresentada pela alta concentração do componente orgânico (agente aglutinante ou diluente hidrofóbico) utilizado na sua preparação, além de outros indesejáveis. Não obstante, uma mistura íntima de carbono ou pó de grafite com uma quantidade apropriada do agente aglutinante orgânico não condutor foi proposto como um tipo muito conveniente de material de eletrodo.

O emprego dos eletrodos de pasta de carbono para desvendar eletroquimicamente os mecanismos de reações de óxido-redução de compostos orgânicos cobriu praticamente toda década de sessenta e o início dos anos setenta. Alguns estudos teóricos e experimentais contribuíram para a compreensão da complexa estrutura da pasta de carbono com respeito aos seus contribuintes, isto é, o pó de carbono e o líquido aglutinante.

Eletrodos de pasta de carbono são sensíveis à presença de oxigênio aprisionado na pasta levado pelas partículas de carbono e/ou pelo procedimento na preparação do compósito. Em medidas voltamétricas, o oxigênio interfere seriamente quando empregamos eletrodos de pasta de carbono na faixa catódica de potenciais. Os sinais de oxigênio podem ser parcialmente suprimidos com a ajuda da voltametria de corrente alternada (ac), usar um líquido aglutinante lipofílico como o fosfato de tricresil^{81, 82} ou carrear pela solução um gás inerte retirando assim o oxigênio presente.

Eletrodos de pasta de carbono comuns podem ser polarizados dentro de uma

janela de potenciais de cerca de $-1,0$ a $+1,3$ V vs eletrodo de calomelano saturado (ECS), em meio ácido, e de $-1,5$ a $+1,0$ V vs ECS em soluções neutras e alcalinas^{83, 84}.

Anos mais tarde, alguns autores⁸⁵ demonstraram que a pasta de carbono pode conter outros constituintes que distintamente afetam o comportamento global do material do eletrodo. Esse método foi pioneiro no desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono modificados quimicamente ocorrido na década de setenta. Numa etapa posterior foi feita a substituição do líquido aglutinante não condutor por um agente aglutinante eletrolítico, o que levou a um aumento da popularidade dos eletrodos de pasta de carbono, particularmente como materiais modificados. Esse dispositivo se mostrou conveniente para o estudo do comportamento eletroquímico de numerosas substâncias, principalmente sólidos inorgânicos quando incorporados à pasta⁸⁴.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados são freqüentemente empregados em química analítica de rotina, principalmente para análises de redissolução após a deposição da espécie de interesse como metal ou como óxidos insolúveis na superfície do eletrodo. A seguir são mostradas algumas aplicações para o eletrodo de pasta de carbono modificado:

- como detectores amperométricos para análises por injeção em fluxo⁸⁴;
- para a acumulação de espécies químicas na superfície do eletrodo⁸⁴;
- para a determinação simultânea de alguns metais em águas naturais⁸⁶;
- como trocadores iônicos líquidos (aniônicos ou catiônicos)⁸⁷;
- para determinação de pesticidas em soluções aquosas⁸⁴.

Concluindo, os eletrodos de pasta de carbono oferecem propriedades muito atrativas para a investigação eletroquímica de espécies orgânicas e inorgânicas em solução. São de fácil preparo, baixo custo e de fácil manuseio. O desempenho

eletroanalítico é interessante com respeito a outros eletrodos sólidos, isto é, baixa corrente residual dentro de um largo domínio de potencial, sem riscos de deterioração irreversível da superfície, não apresenta efeito memória, fácil de modificar, possui um reservatório do modificador e boa capacidade de adsorção – extração. Porém existem vários obstáculos a serem investigados, tais como a instabilidade em solventes hidro-orgânicos e em condições hidrodinâmicas, a variação da composição da pasta, cinéticas de transferência de elétrons lenta e a renovação manual da superfície do eletrodo.

Os eletrodos de pasta de carbono em sua forma modificada, continuam despertando interesse cada vez maior para os químicos eletroanalíticos para a determinação de espécies inorgânicas e orgânicas ou para acumulação ou catálise. Em um futuro próximo estes eletrodos farão parte em análises de sistemas ambientais e biológicos, tornando-se assim uma ferramenta indispensável para a química analítica.

2.7 – Uso de Medida de Impedância em Sensores

Medidas elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico de materiais que formam o eletrodo e ou eletrólito são muitas vezes realizadas utilizando-se a técnica de impedância, a qual é empregada para medir variações rápidas e de baixa magnitude⁸⁸⁻⁹². O princípio da técnica está em aplicar um potencial elétrico de amplitude conhecida ao sistema, e observar a resposta em corrente (geralmente expressa por variações de impedância). Um ponto importante para o emprego dessa técnica é o fato de se assumir que as propriedades do material do eletrodo e ou solução não variem com o

tempo.

Existem três diferentes tipos de perturbação que podem ser empregadas com a técnica de impedância. A primeira envolve a medida da variação da impedância com o tempo, quando o sistema é perturbado. A segunda envolve a aplicação de uma perturbação (um sinal $v(t)$) composta de ruídos, e em seguida medir a corrente resultante. O terceiro tipo de perturbação aplicada, e a mais utilizada, e que é empregada neste trabalho, consiste em perturbar o sistema com um potencial elétrico alternado, de amplitude conhecida e com frequência variando no tempo. A resposta é medida como amplitude e deslocamento de fase, defasagem entre o sinal de perturbação o sinal de resposta, corrente, ou as componentes real e imaginária da impedância do sistema. Na Figura 16 esta representado um diagrama de impedância (espectro de impedância) que é obtido quando estamos perturbando o sistema de acordo com o terceiro tipo de perturbação aplicada, que é conhecido como diagrama de Nyquist (Argand).

Figura 16: Gráfico do diagrama de impedância (espectro de impedância) para um sistema metal/polímero condutor/solução (que pode ser também para um eletrodo interdigitado modificado com filme de polímero condutor). Os parâmetros indicados, R_s (resistência da solução), R_{tc} (resistência de transferência de cargas) e R_p (resistência de polarização), serão discutidos no decorrer do texto.

A partir dos valores de impedância real (Z_{Real}) e impedância imaginária ($Z_{\text{Imag.}}$) pode ser calculado os valores de capacitância e ou condutância do sistema. Muitas vezes é prático apresentar os dados na forma de admitância (Y), o que permite a análise dos resultados em função de outros parâmetros (elementos do circuito):

$$Z(j\omega) = Z_{\text{Real}} + jZ_{\text{Imag.}} \quad (1)$$

onde esta equação permite a obtenção do diagrama de impedância representado pela Figura 16. Portanto, o cálculo da admitância será:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} \quad (2)$$

substituindo (1) em (2), teremos:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{Z_{\text{Real}} + jZ_{\text{Imag.}}} = \frac{Z_{\text{Real}} - jZ_{\text{Imag.}}}{(Z_{\text{Real}})^2 + (Z_{\text{Imag.}})^2} \quad (3)$$

e rearranjando a equação (3), teremos:

$$Y(j\omega) = \frac{Z_{\text{Real}}}{(Z_{\text{Real}})^2 + (Z_{\text{Imag.}})^2} - j \frac{Z_{\text{Imag.}}}{(Z_{\text{Real}})^2 + (Z_{\text{Imag.}})^2} = G + j\omega C \quad (4)$$

onde G é a condutância. Portanto, teremos:

$$G = \frac{Z_{\text{Real}}}{(Z_{\text{Real}})^2 + (Z_{\text{Imag.}})^2} \quad (5)$$

sendo que a capacitância é obtida pela seguinte relação:

$$C = -\frac{1}{\omega} \frac{Z_{\text{Imag.}}}{(Z_{\text{Real}})^2 + (Z_{\text{Imag.}})^2} \quad (6)$$

Na Figura 16 vamos assumir que este diagrama represente o espectro de impedância de um eletrodo metálico recoberto com um filme de um polímero condutor. Geralmente, os resultados representados por este diagrama de impedância podem ser associados a um circuito elétrico que represente os fenômenos físico-químicos que

estão ocorrendo neste sistema. Na região de dupla camada elétrica, a interface entre o eletrodo metálico e o filme polimérico (Figura 17), o que existe é a presença de íons (cátions e ânions) apresentando uma relativa ordenação, sendo que o valor de capacidade da dupla camada (C_{dce}) depende fortemente da força iônica do meio, onde com o aumento da força iônica a espessura da dupla camada diminui, acarretando em um aumento do valor de C_{dce} .

Figura 17: Representação esquemática da interface eletrodo metálico/polímero/solução, considerando a dupla camada elétrica de duas possíveis maneiras: (a) dupla camada formada pela interface polímero/solução e (b) formada pela interface eletrodo metálico/polímero+solução.

O filme polimérico, como qualquer material, apresenta uma resistência (R_F) e capacitância (C_F) características, o que reflete as propriedades dielétricas do material. Quando o sistema é perturbado, as cargas presentes na solução, e também o analito de interesse, tendem a migrar para a interface metal/filme polimérico, sendo que este movimento de cargas pode ser representado por um valor de resistência, a resistência

de transferência de cargas (R_{tc}). A solução contendo o analito também apresenta uma resistência, a qual deve ser considerada no modelo que representa os fenômenos que estão ocorrendo no sistema. Na interface filme polimérico/solução existe um processo de transferência de cargas da solução para o filme, e que pode ser representado por um elemento resistivo e capacitivo.

Figura 18: Representação esquemática de um par de eletrodos interdigitados recobertos com filme polimérico para uso como sensor. (a) vista frontal; (b) perfil lateral.

Finalmente, se estivéssemos considerando um sistema interdigitado, o modelo deveria considerar também a capacitância do sistema interdigitado, a capacitância geométrica (que será melhor explicada no decorrer do texto).

A estrutura e os princípios de operação de sensores interdigitados baseados na técnica de impedância envolve medidas de alterações na permissividade e ou resistividade do filme polimérico depositado sobre o sistema interdigitado (Figura 18). Estas variações são expressas por variações nos valores de resistência e ou capacitância do sistema interdigitado, que podem ser determinadas experimentalmente como demonstrado. Estas alterações são alcançadas quando o sistema é perturbado por um sinal alternado (potencial ac de amplitude variando de 5 a 50 mV_{rms}) que tem

sua frequência de oscilação variando de 1 MHz a 1 Hz. Neste intervalo de frequências é possível caracterizar as diferentes contribuições para a capacidade medida, devido às regiões de interface (dupla camada elétrica) e o filme polimérico. Em relação ao efeito da espessura do filme, ainda não se tem explicação em relação a este parâmetro. No entanto, o que se observa experimentalmente é que filmes com espessura maior do que 5 μm o sistema apresenta instabilidade (sistema sem reprodutibilidade)⁹³.

2.8 – Sensores Poliméricos

Para os vários tipos de sensores fabricados com polímeros, pode ser observada as mais diversas aplicações, como por exemplo sensores de temperatura⁹⁴⁻⁹⁷, sensores mecânicos (de pressão, de aceleração, de vibração, de deformação, etc.)^{98,99}, sensores de radiação¹⁰⁰⁻¹⁰⁴, sensores de humidade¹⁰⁵⁻¹¹³, sensores de gás¹¹⁴⁻¹²³, biossensores¹²⁴⁻¹²⁸, sensores seletivos a íons¹²⁹⁻¹³², e outros tipos, tais como sensores para componentes líquidos¹³³⁻¹⁵⁸.

Os sensores de umidade se inserem no campo de desenvolvimento de sistemas automatizados, no qual também encontra-se o desenvolvimento de sensores para a quantificação de concentrações de compostos químicos. A medida e o controle da umidade em um ambiente são importantes não somente para o conforto humano, mas também para inúmeras outras aplicações, como em medicina, agricultura, indústria e meteorologia. Os materiais poliméricos que são geralmente empregados nestes tipos de sensores são as poliamidas¹⁰⁵⁻¹⁰⁹, copolímeros de éster metacrílico¹¹⁰, poli(fenileno acetileno) dopado com iodo^{111,112} e poli(tiofeno)¹¹³, entre outros.

Uma importante classe de sensores são os de gás. Estes sensores têm grande aplicação na indústria, na agricultura, monitoramento direto da concentração de gases na atmosfera, dissolvidos em líquidos (como no sangue, por exemplo), aplicações ambientais, detecção de fogo e em controle de processos químicos. Estas aplicações exigem o desenvolvimento de sensores com baixo custo e de respostas rápidas. Os sensores eletroquímicos são os mais utilizados e muitos destes utilizam membranas poliméricas. O grande desafio atual no desenvolvimento deste tipo de sensor está na sua minituarização. Parte destes desafios estão sendo alcançados com o desenvolvimentos de novos eletrólitos poliméricos sólidos, os quais podem ser processados utilizando técnicas de produção de filmes ultra-finos (automontagem, Langmuir-Blodgett). Estes polímeros podem interagir de maneira seletiva com diferentes tipos de moléculas, onde esta seletividade dependerá da tecnologia de fabricação destes sensores que está sendo empregada. Como exemplo, podemos citar os que são fabricados com polímeros condutores conjugados, os quais por processos de dopagem e desdopagem, ou por imobilização em sua estrutura de grupos funcionais e ou catalisadores, são capazes de reconhecer seletivamente diferentes tipos de moléculas. Outros tipos de materiais poliméricos podem ser empregados na busca de seletividade, como o uso de polisiloxanos, ou de outros tipos de materiais absorventes, que quando modificados com grupos funcionais específicos podem atuar seletivamente. Também, membranas poliméricas semipermeáveis apresentam diferentes permeabilidade para diferentes tipos de moléculas, propriedade esta que pode ser utilizada como critério de seletividade. Estes tipos de polímeros podem ser utilizados na detecção de gases utilizando-se diferentes técnicas, sendo as principais os métodos de impedância (resistiva ou capacitiva), métodos calorimétricos, métodos de medida de variação de massa e sensores óticos. No caso particular dos dispositivos

que utilizam técnicas de impedância, a operação destes esta baseada em variações de resistividade e ou permissividade do polímero em seus estados condutor, semicondutor, e isolante. Estes sensores, independentemente do material polimérico que está sendo utilizado, utilizam sistemas de eletrodos interdigitados (capacitivos ou resistivos). Os materiais poliméricos que são geralmente utilizados nestes sistemas são: polianilina¹¹⁴, detecção de amônia; poliestireno¹¹⁵, detecção de NO₂ em N₂; polipirrol¹¹⁶, detecção de amônia; polifenilenoacetileno¹¹⁷, detecção de CO e CO₂; polietilenoglicol¹¹⁸, detecção de dimetilformamida; e muitos outros¹¹⁹⁻¹²³.

O monitoramento de compostos iônicos tóxicos em água para consumo humano é o ponto mais importante em proteção ambiental. Outro ponto importante é o monitoramento destas espécies em tempo real em sangue é também de grande importância, principalmente em tratamentos médico-hospitalares. Assim, para atender estas demandas existe um tipo de sensor chamado de sensor seletivo a íons, onde a utilização de materiais poliméricos é de grande interesse. O princípio básico de operação destes sensores envolve propriedades de membrana, como permeabilidade seletiva e ou troca iônica. As membranas seletivas a íons consistem basicamente de dois componentes: o polímero que é responsável pelo suporte mecânico da membrana (plastificante) e o componente que é responsável pela seletividade iônica da membrana, o qual introduz no sistema a propriedade eletroquímica desejada. Muitas vezes é utilizado algum tipo de plastificante que acaba contribuindo, de alguma maneira, para a seletividade iônica do sistema. Um dos polímeros mais utilizados é o poli(cloreto de vinila) (PVC), sendo também utilizados copolímeros de cloreto de vinila, acetato de vinila e álcool vinílico (PV(C/Ac/A)), poli(cloreto de vinila) carboxilato, borracha de silicone, e mais recentemente poliimida¹²⁹⁻¹³¹. Recentemente, o desenvolvimento de microeletrodos e outros tipos de microssensores requer a

utilização de outros tipos de polímeros, principalmente filmes de polímeros condutores eletropolimerizados (no seu estado isolante ou condutor), onde o tamanho dos poros (e assim a seletividade iônica) pode ser controlada pelos processos de dopagem e desdopagem. Também, a utilização de polímeros condutores conduz à solução de alguns problemas, como a eliminação de efeitos de envenenamento (e consequentemente a perda de seletividade) pela presença de CO₂ em sistemas contendo PVC, resultado este que foi alcançado empregando filmes de polipirrol¹³².

A detecção de diferentes compostos químicos presentes em solução é de grande importância, como poder ser visto pelos diferentes tipos de sensores que podem ser encontrados. Até agora descrevemos dispositivos para a detecção de gás, compostos iônicos presentes em líquidos e biosensores (para detecção de gás e compostos químicos presentes em sistemas biológicos). Agora, vamos destacar os sensores químicos que são utilizados para detectar compostos inorgânicos e orgânicos presentes em líquidos, e que ainda não foram incluídos nas discussões prévias. São vários os tipos de sensores, como por exemplo os utilizados na detecção de cloro livre e de peróxido de hidrogênio em água¹³³⁻¹³⁴, que empregam um célula eletroquímica e membrana de hidrogel. No entanto, uma nova classe de sensores, denominada de “língua eletrônica”¹³⁵, tem sido utilizada na detecção e reconhecimento dos mais diferentes compostos presentes em sistemas líquidos. A denominação de língua eletrônica é atribuída a qualquer arranjo de sensores que são utilizados na detecção de sistemas líquidos¹³⁶. Atualmente, estes sistemas vêm sendo utilizados na detecção e reconhecimento de diferentes tipos de bebidas, como vinhos¹³⁷⁻¹⁴¹, whisky, vodka e cerveja^{152,143}, suco^{144,145}, café¹⁴⁶, leite¹⁴⁷, no controle de qualidade de alimentos, como em carnes¹⁴⁸, detecção de metais e controle de qualidade de águas^{149,150}, análise de água mineral¹⁵¹, análise de detergentes¹⁵², distinção entre amargo, azedo, doce e

salgado^{153,154}, e molho derivado de soja¹⁵⁵. Entretanto, um ponto muito importante deve ser observado sobre estes tipos de sensores: eles trabalham com o conceito de seletividade global¹⁵⁶⁻¹⁵⁸.

O conceito de seletividade global leva em consideração o resultado final do somatório de informações químicas de um sistema em estudo, ou seja, a principal característica do sistema. Assim, como por exemplo no caso de vinhos, onde dezenas, ou até centenas de substâncias químicas (substâncias aromáticas, óleos essenciais, aldeídos, álcoois) conferem ao vinho uma característica única, esta informação pode ser monitorada por um arranjo de sensores. Uma grande variedade de dispositivos são utilizados nestes arranjos, desde sensores potenciométricos clássicos até os de impedância (medindo resistividade e ou capacitância)⁹³. Entretanto, os dispositivos interdigitados operando com a técnica de impedância apresenta-se como uma alternativa simples aos sensores convencionais (potenciométricos, amperométricos), os quais operam com nível de sensibilidade que não permite detectar variações de baixa magnitude. Usando a técnica de impedância, pequenas variações de morfologia em um dado sistema que impliquem em pequenas variações em suas propriedades elétricas, não são possíveis de ser detectadas utilizando-se sensores potenciométricos e ou amperométricos. Em relação aos polímeros utilizados nestes sistemas, os polímeros condutores conjugados são os mais utilizados. Estes polímeros podem ser obtidos pelo uso de diferentes técnicas, técnicas eletroquímicas, por auto-montagem e por Langmuir-Blodgett, as quais permitem a obtenção de filmes ultra-finos com elevado grau de reprodutibilidade. Os polímeros condutores utilizados são polianilina¹⁵⁷, derivados de polianilina¹⁵⁹, polipirrol¹⁶⁰, politiofeno e seus derivados¹⁶¹, entre outros. Finalmente, estes sensores interdigitados podem ser integrados a sistemas de coleta e processamento de sinais, permitindo a integração a programas computacionais

modernos, como por exemplo o uso de análise multivariada¹⁶² ou redes neurais¹⁶³, o que facilita o estabelecimento de padrões de respostas para os mais variados sistemas, facilitando assim o reconhecimento e a detecção destes.

Trabalhos relacionados com a utilização da eletroquímica na química do meio ambiente, seja para tratamentos de prevenção e reciclagem, seja para a determinação e monitoramento de poluentes ambientais^{164,165,166,167}, são muito pouco utilizadas em comparação às técnicas cromatográficas¹⁶⁸.

A seguir (Tabela II), são apresentados alguns trabalhos publicados utilizando técnicas voltamétricas na análise de pesticidas.

Tabela II: Tipos de aplicação das técnicas voltamétricas em estudos de pesticidas

Pesticida	Técnica	Amostra
Organoclorados ¹⁶⁹	DPP	Maçã
Bendiocarb ¹⁷⁰	DPP	Solo
Atrazina, Prometrina e Simazina ¹⁷¹	DPP	Água
Pirimicarb ¹⁷²	DPP	Água
Resíduos Piretróides ¹⁷³	DPP	Trigo e Milho
Herbicidas derivados do 2,4-D ¹⁷⁴	DPP	Águas de Irrigação
Picloram e Dowco 290 ¹⁷⁵	DPP	Água
Carbaril e Carbofurano ¹⁷⁶	DPV	Formulações: (Furagrex e Sadicloril)
Metilparation, Etilparation, Metilazinfos e Coumafós ¹⁷⁷	DPV	Ovos de rãs
Chloramp ¹⁷⁸	Polarografia DC	Água, Solo e Grãos de Milho Seco
2,6 dinitroanilinas ¹⁷⁹	Polarografia DC	Etanol/Água
Atrazina e Terbutilazina ¹⁸⁰	Polarografia DC	Água
Menazon ¹⁸¹	Polarografia DC e DPP	Metanol/Água
Nitropesticidas ¹⁸²	Polarografia DC e FSDPV	Etanol/Água; Metanol/Água; DMF/Água
Aldicarb ¹⁸³	Polarografia DC; Voltametria Cíclica; Polarografia AC; DPP	Etanol/Água
Nitralina ¹⁸⁴	AdSV, DPV e SWV	Água e Solo
Metilparation, Paration, Dicapton e Fenitroton, Gution e Simetrina ¹⁶⁸	AdSV	Água
Clorotion ¹⁸⁵	Abrasive SV	Pepino e Alface
Paraquat e Diquat ¹⁸⁶	SWV	Água

FSDPV: Fast Scan Differential Voltammetry; SWV: Square Wave Voltammetry; AdSV: Adsorptive Stripping Voltammetry; DPP: Differential Pulse Polarography; DC: Direct Current

Em relação ao herbicida imazaquin, a literatura não relata um método eficiente de detecção e quantificação em meio aquoso, somente há relatos de adsorção deste herbicida em alguns tipos de solos¹⁸⁷ e o seu carregamento para o sistema aquático¹⁸⁸, com isso, houve uma motivação maior na realização deste trabalho, já que se tratava de um trabalho inédito. Neste contexto, este trabalho tem um papel importante no que se refere ao desenvolvimento contínuo de procedimentos analíticos capazes de monitorar os poluentes ambientais.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Obtenção e Preparação do Bagaço de Cana de Açúcar

O bagaço de cana de açúcar picado e desmedulado foi fornecido pela Usina IPIRANGA, Usina de Açúcar e Álcool localizada no Distrito de Santa Eudóxia no Município de São Carlos, sendo que este foi coletado no final do processo de extração do caldo.

O bagaço foi lavado em água corrente em uma proporção de 10 litros de água para 1 Kg de bagaço, seco à temperatura ambiente e triturado em moinho de facas com peneiras de tamanho de 100 mesh.

A seguir o bagaço passou por um processo de remoção dos extrativos (açúcares solúveis nos respectivos solventes), utilizando-se primeiramente n-hexano, a seguir etanol e finalizando a extração com água destilada, em extrator Soxhlet até que o solvente ficasse incolor¹⁸⁹.

3.2 – Extração da Lignina pelo Processo Ácido Fórmico

No experimento de polpação foi utilizada uma proporção de 10 gramas de bagaço (obtido após a retirada dos extrativos) e 115 mL de ácido fórmico 88%.

A extração da lignina foi realizada em balão de fundo redondo acoplado com manta aquecedora e refluxador, utilizando-se como ativador (catalisador) ácido clorídrico em quantidade de 1% em relação a quantidade total da mistura reacional, o qual foi adicionado após a mistura ter alcançado a temperatura de refluxo (aproximadamente 108°C). O tempo total de reação foi de três horas.

Filtrou-se a mistura reacional em um funil de Buchner com papel de filtro qualitativo, separando-se a polpa do licor. Lavou-se a polpa com ácido fórmico 88%, para retirar a lignina que ficou impregnada nas fibras da polpa¹⁹⁰. O filtrado foi guardado e utilizado para a obtenção da lignina fórmica.

3.3 – Obtenção da Lignina Fórmica - LF

O filtrado obtido no item 3.2 foi concentrado em rotavapor até a obtenção de um líquido viscoso, o qual foi adicionado gota a gota, com um agitador magnético, num béquer contendo água destilada (900 mL) à temperatura ambiente. Como a lignina é praticamente insolúvel em água, esta se precipita separando-se da hemicelulose que é solúvel neste meio.

A lignina precipitada foi centrifugada a 10.000 rotações por minuto, lavada com água destilada e deionizada até pH neutro. O material centrifugado foi seco em estufa à 60°C até que a lignina se mantivesse em peso constante (aproximadamente 24

horas). A lignina fórmica obtida foi moída, pesada e guardada em frasco plástico escuro para posterior análise.

3.4 – Reação de Reticulação da Lignina Fórmica - LFRT

Foi utilizado uma proporção de 0,4 g de lignina fórmica dissolvida em uma solução reagente de 10,0 mL de formaldeído 40% com 5,0 mL de ácido clorídrico 37%, mantida sob refluxo durante 30 minutos. A seguir a lignina reticulada foi filtrada em funil de vidro sinterizado de porosidade 40-60 μm e após secou-se em estufa à 60°C até que a lignina se manteve em peso constante (24 horas)¹⁸⁹.

3.5 – Síntese Química da Polianilina (Pani-1)

A polianilina foi sintetizada de maneira análoga ao método de síntese de MacDiarmid¹⁹¹, como descrito a seguir: O agente oxidante perssulfato de amônio (0,0126mol) foi dissolvido em 50 mL de HCl 1M e resfriado a $\sim 0^\circ\text{C}$. O monômero (anilina) em excesso (0,0548 mol) foi dissolvido em 75 mL de HCl 1M e também resfriado a $\sim 0^\circ\text{C}$. A solução oxidante foi então adicionada àquela contendo o monômero (sob constante agitação) durante o período de 1 min. O produto coletado em um funil de Buchner se apresenta como um pó de cor verde escura. Uma lavagem intensiva deste polímero foi realizada com grandes quantidades de HCl 1M, até que o filtrante ficasse incolor. Após isto a polianilina foi seca em dessecador com vácuo contínuo por 24 h e armazenada em frasco escuro. A polianilina após a síntese

química se encontrou no estado protonado (forma de sal de esmeraldina – Pani-1). A partir desta foram realizados os experimentos de adsorção.

3.5.1 – Desprotonação da Polianilina (Pani-2)

A desprotonação da polianilina protonada (Pani-1) foi realizada colocando 2 gramas de polianilina protonada em 1L de solução de NH_4OH 0,1M , e estes mantidos sob agitação constante durante 16 h em uma temperatura de 25°C. Após isto a polianilina foi filtrada em funil de vidro sinterizado, lavada com água deionizada , seca em dessecador com vácuo contínuo por 24 h e armazenada em frasco escuro. A partir desta foram realizados os experimentos de adsorção. A polianilina após a desprotonação se encontrou na forma de base esmeraldina (Pani-2)¹⁹¹.

3.6 – Síntese Química da Poli(o-etoxianilina) - POEA

Neste trabalho, o polímero POEA utilizado foi obtido por síntese química segundo método descrito por Mattoso e colaboradores¹⁹² via uma reação de polimerização oxidativa do monômero (o-etoxianilina) da marca Aldrich Co., em meio de HCl 1,0 M utilizando persulfato de amônio como agente oxidante, a 0°C. A razão monômero/oxidante 4:1. O polímero, obtido na forma de um precipitado escuro após 2 horas de reação foi então filtrado em papel de filtro Whatman nº 4 em funil de Buchner, lavado com cerca de 1 litro de acetona comercial e seco posteriormente em dessecador sob vácuo dinâmico por 24 horas. O polímero obtido por este método

apresenta uma massa molar em massa (M_w) de cerca 41.000 g/mol e uma polidispersividade (M_w/M_n) de 2,3 segundo a literatura¹⁹².

3.6.1 – Preparação da Solução de POEA

As soluções de POEA foram obtidas pela dissolução deste material, previamente umedecido com acetona, em água ultra-pura, sob agitação magnética por 18 horas. A concentração final da solução foi de 0,3 g/L ($\sim 1 \times 10^{-3} M$), após filtração em papel de filtro comum (Whatman nº4) e o pH ajustado para 2,5 pela adição de HCl.

3.7 – Teste de Solubilidade

As amostras de lignina fórmica (LF), lignina fórmica reticulada (LFRT), polianilina protonada (Pani-1) e polianilina desprotonada (Pani-2) foram colocadas em contato com soluções de diferentes pHs (2,5 , 3,5 , 5,5 e 7,8) em uma proporção de 50 mg de material para 25 mL de solução, sendo estes pHs ajustados com soluções de HCl e NaOH. Após um tempo pré-fixado retirou-se os materiais das soluções e verificou-se a solubilidade por diferença entre a massa inicial e a final. A fim de comparação foi relacionada a solubilidade com a respectiva absorbância no ultravioleta visível. Mediu-se no espectrofotômetro de ultravioleta visível as absorbâncias no comprimento de onda característico para cada material sendo de 280 nm para as lignina fórmica e lignina fórmica reticulada, 780 nm para a polianilina protonada e 600 nm para polianilina desprotonada.

3.8 – Adsorção dos Pesticidas (Atrazina e Imazaquin)

3.8.1 – Cinética de Adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção foram preparadas soluções de atrazina e imazaquin de concentração 10 mg/L em meio aquoso (pH~6,9). Foram realizadas adsorções destes pesticidas em temperatura ambiente ($T \sim 25^{\circ}\text{C}$) nos materiais (LFRT, Pani-1 e Pani-2) levando-se em consideração uma proporção de 50 mg do material para 25 mL de solução de pesticida. As adsorções foram realizadas em duplicata dentro de erlenmeyer de 50 mL de capacidade, sendo estes tampados e protegidos da luz. Este estudo foi feito com agitação ocasional (três vezes ao dia) e com agitação contínua no qual utilizou-se um aparelho da marca ÉTICA, modelo 1090 e com regulagem de velocidade percentual de 50%. Os erlenmeyers foram retirados a cada intervalo de tempo (variando de 0 à 96 horas) e o conteúdo filtrado em papel de filtro comum (Whatman nº4) em seguida para separar o material do pesticida. As soluções sobrenadantes foram utilizadas para a determinação da concentração do pesticida (atrazina ou imazaquin). Esta determinação foi realizada utilizando-se espectrofotometria na região do ultravioleta no comprimento de onda característico para cada pesticida (223 nm para a atrazina e 240 nm para o imazaquin). Construiu-se curvas de calibração dos pesticidas utilizando-se soluções de 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L, verificando-se a validade da lei de Lambert-Beer nesta faixa de concentração.

A concentração dos pesticidas adsorvidos pelos materiais foi determinada por diferença entre a concentração inicial (tempo 0) das soluções e a concentração dos pesticidas medido a tempo t .

As concentrações dos pesticidas nas soluções sobrenadantes foram expressas em miligramas/Litro (mg/L) e a quantidade adsorvida (Q) pelos materiais foram expressas em miligrama de pesticida por grama de material (mg/g).

Foi também determinada a cinética de adsorção em diferentes pHs (2,5; 3,5; 5,5 e 7,8) sendo feito a leitura no ultravioleta visível no tempo total de 96 horas, com agitação ocasional (três vezes ao dia). No estudo referente ao excesso de polímero no meio, manteve-se a relação de 50 mg de polímero para 25 mL de solução. No estudo referente ao excesso de solução no meio em relação a polianilina, manteve-se a mesma quantidade de polianilina (50 mg) e variou-se o volume da solução que foi de 1000 mL, ou seja, aumentou-se 40 vezes o volume da solução. Houve uma pequena variação dos pHs das soluções após o contato com a polianilina e estes pHs foram corrigidos para os valores dos pHs de equilíbrio desejados (2,5; 3,5; 5,5 e 7,8). Após 96 horas de contato entre a polianilina e a solução, filtrou-se então as soluções separando-as dos polímeros e a estes polímeros adicionou-se uma solução de 25 mL de imazaquin ou atrazina de concentração de 10 mg/L nos respectivos pHs, mantendo-se em contato por 96 horas. Após isto, filtrou-se as soluções e mediu-se a concentração de cada herbicida no sobrenadante. Realizou-se este estudo apenas para as polianilinas (Pani-2 e Pani-1), pelo fato destas serem muito dependentes do pH do meio. Isto foi feito para se ter uma idéia de como o pH inicial influenciava a adsorção. A partir disto, selecionou-se os melhores adsorventes nos melhores pHs de adsorção e fez-se um estudo para verificar havia saturação de herbicida na superfície do adsorvente (cálculos estequiométricos).

3.8.2 – Equilíbrio de Adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção foram preparadas soluções de pesticidas nas concentrações de 10, 20, 30 e 40 mg/L em meio aquoso (pH~6,9). Neste experimento usou-se um tempo fixo de 7 dias na temperatura ambiente de ~25°C com agitação ocasional (três vezes ao dia) e com agitação contínua no qual utilizou-se um aparelho da marca ÉTICA, modelo 1090 e com regulação de velocidade percentual de 50%. Os demais passos para a obtenção da concentração de equilíbrio foram os mesmos do item 3.8.1.

3.9 – Interação entre a Poli(o-etoxianilina) e os Pesticidas em Meio Aquoso

Este estudo preliminar foi realizado solubilizando a POEA em água e mantendo um pH e uma concentração fixa para cada pesticida (pH=2,5 para o imazaquin, 7,8 para a atrazina e 5,0 para ambos), sendo que quantidades equivalentes de pesticidas (em solução aquosa) foram adicionadas a solução de POEA, deixando em contato por aproximadamente 15 minutos e em seguida medida a absorção na região do ultravioleta visível.

3.10 – Medidas de Condutividade Elétrica

Foram feitas pastilhas redondas com os polímeros utilizados para o estudo de adsorção de 1 cm de diâmetro com aproximadamente 0,46 mm de espessura. As pastilhas foram feitas com aproximadamente 40 mg de polímero e colocado em um

pastilhador, sendo o material submetido a vácuo e pressão de 10 Kg/cm². Este estudo foi realizado para se verificar a influência da solução ou do pesticida no estado de dopagem dos polímeros após a adsorção. As medidas de condutividade foram realizadas por espectroscopia de impedância eletroquímica na qual se determina a condutividade real em função da frequência. Neste método têm-se um porta amostra onde se coloca a pastilha, modelo 12962 Sample Holder Solartron acoplado a um analisador de impedância Solartron SI 1265.

O procedimento padrão usado neste tipo de análise é o da medida da impedância diretamente no domínio da frequência, pela aplicação da voltagem a uma frequência qualquer (limitada pela capacidade de instrumentação e do tipo de medida a ser realizada), e a medição de deslocamento de fase e amplitude. Obtém-se, em geral, as partes real e imaginária da corrente resultante na frequência determinada.

3.10.1 – Cálculos da Constante Dielétrica e Condutividade ac

A partir dos dados de impedância obtidos na medida experimental na forma complexa Z'' (impedância imaginária) e Z' (impedância real), podemos converter os dados de admitância utilizando as seguintes expressões:

$$Y = I/V \quad (1)$$

Onde Y é a admitância, I a corrente, V a voltagem. A carga Q é expressa como

$$Q = C^* V \quad (2)$$

Onde C^* é a capacitância. Substituindo $V = V_0 e^{j\omega t}$ e $I = dQ/dt$, na equação (2) temos:

$$I = j\omega C^* V \quad (3)$$

Onde $C^* = C' + jC''$ e $C^* = \epsilon^* A/L$, sendo ϵ^* a constante dielétrica complexa, A a área da amostra e L a espessura da amostra, obtém-se daí:

$$\epsilon' = L Y'' / A Z \epsilon_0 \text{ (constante dielétrica real)} \quad (4)$$

e

$$\epsilon'' = L Y' / A Z \epsilon_0 \text{ (constante dielétrica imaginária)} \quad (5)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo.

Para o cálculo da condutividade, podemos escrever:

$$r^* = i Z C^* L/A \quad (6)$$

onde tem-se:

$$r' = Z \epsilon_0 \epsilon'' \text{ (condutividade real)} \quad (7)$$

$$r'' = Z \epsilon_0 \epsilon' \text{ (condutividade imaginária)} \quad (8)$$

3.11 – Obtenção dos Espectros por Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman foram obtidos com um laser de 633 nm (laser He-Ne, Spectra Physics, modelo 127) usando um analisador de imagem Raman Renishaw (system 3000) equipado com um microscópio metalúrgico Olympus e um detector CCD.

3.12 – Estudos Voltamétricos Utilizando-se Eletrodos de Pasta de Carbono – Metodologia de Preparação

3.12.1 – Eletrodo de Pasta de Carbono Não Modificado (EPC)

Para a preparação deste eletrodo utilizou-se uma mistura de 25% m/m de Nujol

Ultrapuro (Schering-Plough) em 75% m/m de pó de grafite (Fisher). A mistura foi homogeneizada em um almofariz de ágata por um tempo de aproximadamente 10 min. A pasta então foi inserida dentro de um corpo de uma seringa (do tipo de injeção de insulina) com capacidade de 1,0 mL, com as seguintes dimensões: 9,0 cm de altura por 0,6 cm de diâmetro de abertura superior e inferior. A Figura 19, mostra o esquema do eletrodo de trabalho construído com a seringa, uma haste de plástico soldada a um fio de cobre/alumínio mantendo contato com a pasta de carbono. Para a renovação da superfície, uma fina camada (~1,0 mm) é retirada do eletrodo e, então, a superfície é renovada pelo atrito sobre uma folha de papel em branco. A superfície do eletrodo era renovada antes de cada determinação. O eletrodo era então, guardado em um refrigerador por um dia antes de sua utilização.

Figura 19: Esquema do eletrodo de trabalho.

3.12.2 – Eletrodos de Pasta de Carbono Modificado com Polianilina Desprotonada (EPC-Pani-2)

Para todos os estudos (com exceção ao estudo do efeito da quantidade de Pani na pasta de carbono) foi preparado eletrodo de pasta de carbono contendo polianilina

na forma base esmeraldina (EPC-Pani-2) utilizando-se uma mistura de Pani-2 (obtida por síntese e efetuada a desprotonação, conforme item 3.5.2) 5% m/m, pó de grafite (Fisher) 70 % m/m e Nujol (Schering-Plough) 25% m/m. O procedimento de preparação foi similar ao do EPC. Para o estudo do efeito da porcentagem de Pani-2 na pasta, utilizou-se a porcentagem de 1%, 5% e 10% destes polímeros na pasta de carbono sendo que a porcentagem de nujol não variou.

3.13 – Metodologia para a Obtenção dos Voltamogramas

3.13.1 – Reagentes e Materiais

Soluções estoque de Imazaquin (Bayer) foram preparadas na concentração de 50 mg/L em solução tampão acetato dependendo do pH em que se queria trabalhar. Todas as soluções estoque eram tampadas, guardadas em frascos escuros para proteção contra a luz e mantidas sobre refrigeração.

O eletrólito suporte, constituído de uma solução tampão de acetato de sódio (H_3CCOONa) 0,1 mol/L, foi preparado por meio da mistura, em quantidades necessárias, de soluções de ácido acético (H_3CCOOH) 0,1 mol/L (Glacial - Mallinckrodt) com $\text{H}_3\text{CCOONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol/L (P.A. – Synth) até o pH desejado.

Empregou-se um sistema eletroquímico de três eletrodos. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os EPC e EPC-Pani-2. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como referência e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina na forma de espiral. A superfície do eletrodo foi, como sempre, renovada a cada determinação.

Antes das medidas, o O₂ da solução foi retirado com a passagem de N₂ gasoso na solução por um período de 10 min.

Foi utilizado um Potenciostato-Galvanostato EG&G/PARC, modelo 283 interfaciado a um microcomputador, controlado pelos programas PowerSuite e M270 da EG&G/PARC.

3.13.2 – Voltametria Cíclica do Imazaquin na Superfície dos Eletrodos: EPC, EPC-Pani-1 e EPC-Pani-2

Os eletrodos foram colocados em uma célula eletroquímica contendo solução tampão acetato de sódio 0,1 mol/L (pH 2,5; 4,0 e 6,5) preparado com água ultra pura MiliQ e uma concentração conhecida de imazaquin. O intervalo de potencial foi de +0,6 a -0,9 V. A velocidade de varredura foi de 20 mV/s.

Foram realizadas curvas analíticas com os três tipos de eletrodos (EPC e EPC-Pani-2) nos três pHs (2,5; 4,0 e 6,5) sendo a concentração de imazaquin variada entre 2 e 50 mg/L. Este procedimento foi realizado para selecionar o melhor eletrodo e o pH mais sensível ao imazaquin. A partir deste estudo foi selecionado o eletrodo de pasta de carbono contendo 5% em massa de polianilina na forma base esmeraldina (não dopada) (EPC-Pani-2) em pH 2,5 como o mais sensível ao imazaquin e utilizou-se destes parâmetros para se verificar a relação com interferentes.

O procedimento seguinte foi estudar o efeito de interferentes no meio, ou seja, foram coletadas amostras contaminadas de água não tratada e água tratada, as quais foram obtidas no Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) da cidade de São Carlos/SP, sendo a água não tratada coletada na entrada para o sistema de tratamento proveniente do Ribeirão Feijão situado no Município de São Carlos/SP e a água tratada

coletada na saída do tratamento para o fornecimento à população. As amostras de água Mili-Q foram coletadas no próprio laboratório na Embrapa – Instrumentação Agropecuária.

As amostras das águas tratada e não tratada foram coletadas em frasco de vidro âmbar de 1 L, originalmente destinados ao acondicionamento de acetona, para evitar a contaminação por outros tipos de solventes orgânicos. Estes foram enxaguados com água corrente de torneira e tratados com solução sulfonítrica, enxaguados com água destilada e água purificada pelo sistema Mili-Q e finalmente com acetona grau P.A. e secos em estufa a 120 °C. Após a coleta, as amostras tiveram seu pH ajustado para 2,5 usando o tampão acetato como eletrólito suporte e contaminadas com imazaquin no laboratório (spiked) em quantidades de 0 à 20 mg/L, depois então foram armazenados em refrigerador por um prazo máximo de 5 dias para a realização dos experimentos. Este procedimento foi baseado nas recomendações da CETESB¹⁹³. Cada medida foi realizada no mínimo em triplicata e o valor do pH = 2,5 foi previamente determinado como sendo o mais adequado para a determinação do imazaquin. Não houve caracterização físico-química das amostras de águas. As medidas de corrente de pico foram realizadas no potencial de redução da polianilina desdopada, já que a corrente oscila quando se adiciona imazaquin na solução, ou seja, a corrente de pico é proporcional à concentração de imazaquin na solução de análise.

3.14 – Estudo do Crescimento de Filmes pela Técnica de Automontagem (“Self-Assembled”)

Os substratos empregados neste trabalho foram lâminas de vidro polidas (Suprasil, dimensões 30x10x1 mm). Os substratos foram previamente lavados

conforme o método descrito por Kern¹⁹⁴, no qual as lâminas são primeiramente imersas em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 7:3 (v/v), a 80°C por 1 hora em ultra-som (Aparelho: UltraSonic Cleaner-USC700, UNIQUE), seguido de extensiva lavagem com água ultra-pura. Posteriormente as lâminas são mantidas em banho de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 (v/v), por 40 minutos em ultra-som e novamente lavadas com água ultra-pura.

Antes da deposição dos filmes dos polímeros nos microeletrodos interdigitados, foram então realizados estudos de deposição destes polímeros nestas lâminas de vidro. Foram estudadas algumas variáveis como tipo de polímero, número de camadas ou bicamadas, concentração do polímero, etc.

Os substratos de quartzo foram previamente lavados conforme o método descrito por Kern¹⁹⁴, sendo este procedimento realizado apenas para a deposição de polianilina na forma de base esmeraldina (não dopada) (Pani-2). Nos filmes de poli(o-etoxianilina) (POEA), poli(o-etoxianilina) e lignina sulfonada (POEA/LS) e poli(o-etoxianilina) mais lignina sulfonada (POEA+LS), as lâminas foram tratadas anteriormente em banho de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, 5:1:1 (v/v), por 40 minutos em ultra-som e novamente lavadas com água ultra-pura.

Os filmes de polianilina na forma de base esmeraldina (não dopada) (Pani-2), foram obtidos a partir de uma solução de Pani-2 dissolvida em N-Metilpirrolidona (NMP). Estes filmes foram depositados em vidro variando apenas a concentração da polianilina (1, 2, 3, 4 e 5 mM). Foi depositada apenas uma camada com um tempo de deposição de 10 minutos. Em seguida, a lâmina de vidro foi lavada por 1 minuto em água ultra-pura para se remover o excesso do polímero do substrato.

Os filmes de poli(o-etoxianilina) (POEA) foram depositados sobre vidro a partir de uma solução aquosa de ácido clorídrico a pH=2,5 contendo 1×10^{-3} M de POEA. Foram depositadas várias camadas de POEA em vidro e observado o seu crescimento,

sendo o tempo de deposição para cada camada igual a 10 minutos e em seguida lavagem em solução aquosa do mesmo pH (2,5) por 1 minuto.

Os filmes de poli(o-etoxianilina) e lignina sulfonada (POEA/LS) foram depositados em vidro a partir de uma solução aquosa de ácido clorídrico a pH=2,5 contendo 1×10^{-3} M de POEA sobre 1×10^{-3} M de LS, variando-se apenas o número de bicamadas de POEA/LS. O tempo de deposição para cada camada foi igual a 10 minutos e em seguida lavagem em solução aquosa do mesmo pH por 1 minuto.

O acompanhamento do crescimento dos filmes foram realizados pelas medidas dos espectros de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) do filme a cada camada ou bi-camada depositada, acompanhando-se o crescimento da banda polarônica característica de cada polímero (POEA e Pani-2).

3.15 – Estudos Realizados em Microeletrodos Interdigitados

A formação de filmes finos a base de polímeros condutores e polímeros naturais (lignina sulfonada) foi realizada pela técnica de automontagem (Self Assembly – SA), através de monocamadas sobre substratos sólidos, que em nosso caso foram os microeletrodos interdigitados de ouro depositados em vidro. Os microeletrodos interdigitados de ouro que foram utilizados neste trabalho foram obtidos através de uma colaboração com o Prof. Dr. Fernando Fonseca da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As especificações destes microeletrodos interdigitados são as seguintes: microeletrodos de ouro contendo 25 pares de dígitos tendo cada microeletrodo 5 mm de comprimento, 10 μ m de largura, 10 μ m de espaçamento entre os microeletrodos e 0,1 μ m de espessura da camada de ouro depositada.

A figura 20 mostra uma ilustração do microeletrodo interdigitado.

Vista frontal do microeletrodo

(a)

Comprimento do dígito 5 mm

Largura do dígito 10 μm

Espaço entre dígitos 10 μm

Periodicidade 40 μm

Altura do dígito 0,1 μm

(b)

Figura 20: Ilustração de um microeletrodo interdigitado. (a) Vista frontal; (b) Vista lateral com descrição das dimensões.

O aparelho utilizado na aquisição dos dados foi um analisador de impedância Solartron SI 1265 sendo este interfaciado a um microcomputador pertencente à Embrapa – Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP. A amplitude do sinal de entrada foi de 50 mV, sendo a varredura feita no intervalo de 1 MHz a 1 Hz. Os programas computacionais utilizados para fazer o ajuste dos dados foram o Zplot e Zview, adquiridos junto com o aparelho Solartron SI 1265.

O procedimento utilizado para se efetuar cada medida foi o seguinte: 1) lavagem exaustiva do microeletrodo com excesso de água ultra pura MiliQ; 2) imersão do microeletrodo em água ultra pura durante 20 minutos, e subsequente realização da medida neste meio; 3) imersão do microeletrodo na solução de referência (branco) durante 20 minutos e subsequente realização da medida neste meio; 4) imersão do microeletrodo na solução contendo imazaquin durante 20 minutos e subsequente realização da medida neste meio; 5) lavagem exaustiva com excesso de água ultra pura e subsequente imersão na solução de referência, durante 20 minutos, e realização da medida neste meio.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análise da Solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade em diferentes pHs das diferentes amostras adsorventes: lignina fórmica, lignina fórmica reticulada, polianilina protonada e polianilina desprotonada, medindo a absorbância da solução na região do ultravioleta. Os resultados encontram-se na Tabela III.

Tabela III: Resultado das solubilidades medidas em porcentagem e absorbâncias dos adsorventes: Lignina Fórmica – LF ($\lambda = 280$ nm), lignina Fórmica Reticulada - LFRT ($\lambda = 280$ nm), Polianilina Protonada – Pani-1 ($\lambda = 780$ nm) e Polianilina Desprotonada – Pani-2 ($\lambda = 600$ nm), nos pHs 2,5 ; 3,5 ; 5,5 e 7,8, ajustado com NaOH e HCl concentrado (50 mg de adsorvente em 25 mL de solução).

ADSOR- VENTES	pH = 2,5		pH = 3,5		pH = 5,5		pH = 7,8	
	Abs	% Solúvel	Abs	% Solúvel	Abs	% Solúvel	Abs	% Solúvel
LF	1,234	16,98	1,453	20,00	1,780	24,5	2,210	30,41
LFRT	0,073	1,00	0,044	0,60	0,061	0,83	0,061	0,84
Pani-1	0,025	0,34	0,013	0,18	0,014	0,19	0,013	0,18
Pani-2	0,014	0,19	0,011	0,15	0,010	0,14	0,007	0,09

Observou-se que a lignina fórmica (LF) apresentou uma maior absorbância na sua referida região (280 nm) e que a sua solubilidade aumenta conforme se aumenta o pH da solução, indicando que esta amostra foi a mais solúvel nos meios estudados. Os demais adsorventes (LFRT, Pani-1 e Pani-2) não apresentaram absorbâncias significativamente muito altas, e a variação do pH não influenciou na solubilidade, indicando assim uma solubilidade muito pequena. A partir destes resultados excluiu-se então a lignina fórmica dos experimentos de adsorção, já que trabalharemos em meio aquoso e para os estudos seguintes precisamos de amostras pouco solúveis.

4.2 – Estudo do Equilíbrio de Adsorção

4.2.1 – Aplicação do Modelo de Langmuir

4.2.1.1 – Com Agitação Ocasional

Na Figura 21 temos um gráfico da concentração de equilíbrio (do sobrenadante) versus a quantidade adsorvida (dos pesticidas), que mostra as isotermas de adsorção com agitação ocasional (três vezes ao dia) no qual os valores foram obtidos por meio do estudo do equilíbrio de adsorção.

Figura 21: Isotermas de Adsorção dos herbicidas Imazaquin e Atrazina pelos referidos adsorventes em temperatura ambiente e meio aquoso. Com agitação ocasional. Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Aplicando-se a equação de Langmuir aos resultados obtidos de adsorção, foi possível calcular a intensidade de adsorção (K) e a capacidade de adsorção (n^S) para alguns sistemas. Como alguns sistemas (Atrazina em LFRT, Atrazina em Pani-1 e Atrazina em Pani-2) não seguiram a forma da isoterma de Langmuir, ou seja, não seguiram o Modelo de Langmuir conforme se observa na Figura 21, e portanto não foram calculados os parâmetros de Langmuir para estes. Os valores de n^S e K foram obtidos através da Figura 21 e encontram-se na Tabela IV.

Tabela IV: Valores de Capacidade de Adsorção (n^s) e Intensidade de Adsorção (K) do herbicida Imazaquin adsorvido em Polianilina protonada (Pani-1), Polianilina desprotonada (Pani-2), e Lignina Fórmica Reticulada (LFRT) em uma temperatura de 25°C. Obtidos através do estudo do equilíbrio de adsorção, com agitação ocasional.

Meios	n^s (mg/g)	K (L/mg)
Imazaquin em Pani-1	0,193	0,749
Imazaquin em Pani-2	0,148	0,342
Imazaquin em LFRT	0,454	0,072

Podemos observar através da Figura 21 que cerca de somente os sistemas cujo adsorvato foi o imazaquin tiveram um bom ajuste ao Modelo de Langmuir, ou seja, seguiram a forma da isoterma de Langmuir (Figura 12, item 2.4.1) e conforme a classificação de Giles et. al.⁵⁸ corresponde a uma isoterma do tipo L que significa uma diminuição da disponibilidade de espaço para a adsorção à medida que a concentração da solução aumenta (Figura 13, item 2.4.2). Os sistemas que seguiram o Modelo de Langmuir foram: Imazaquin em Pani-1, imazaquin em Pani-2 e imazaquin em LFRT. Observou-se também que o sistema que teve a maior capacidade de adsorção (n^s) foi o imazaquin em LFRT (0,454 mg/g) e o sistema que teve uma maior intensidade de adsorção (K) foi o imazaquin em Pani-1 (0,749 L/mg). Para confirmar o comportamento investigado sob agitação ocasional e verificar a possibilidade de utilizar o modelo de Langmuir, estes sistemas também foram investigados sob agitação contínua.

4.2.1.2 – Com Agitação Contínua

Para verificar uma melhor interação entre os herbicidas e os adsorventes estudou-se também o equilíbrio com agitação contínua das soluções durante o tempo de adsorção. Isto foi realizado para verificar que, se com a agitação contínua, as

superfícies dos polímeros ficariam mais expostas a adsorção dos herbicidas, ou seja, aumentaria a superfície de contato entre os adsorventes e adsorvatos. A Figura 22 mostra as isotermas de adsorção para os sistema com agitação contínua, no qual os valores foram obtidos através do estudo do equilíbrio de adsorção.

Figura 22: Isotermas de Adsorção dos herbicidas Imazaquin e Atrazina pelos referidos adsorventes em temperatura ambiente e meio aquoso. Com agitação contínua. Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Aplicando-se a equação de Langmuir aos resultados obtidos de adsorção, foi possível calcular a intensidade de adsorção (K) e a capacidade de adsorção (n^S) para alguns sistemas. Como estes sistemas (Atrazina em LFRT, Atrazina em Pani-1 e Atrazina em Pani-2) não seguiram o Modelo de Langmuir conforme se observa na Figura 22, não foram calculados então os parâmetros de Langmuir para estes. Os valores de n^S e K foram obtidos através da Figura 22 e encontram-se na Tabela V.

Tabela V: Valores de Capacidade de Adsorção (n^s) e Intensidade de Adsorção (K) do herbicida Imazaquin adsorvido em Polianilina protonada (Pani-1), Polianilina desprotonada (Pani-2), e Lignina Fórmica Reticulada (LFRT) em uma temperatura de 25°C. Obtidos através do estudo do equilíbrio de adsorção, com agitação contínua.

Meios	n^s (mg/g)	K (L/mg)
Imazaquin em Pani-1	0,003	66,55
Imazaquin em Pani-2	0,009	0,86
Imazaquin em LFRT	0,206	0,944

Pode-se observar através da Figura 22 que novamente somente para os sistemas cujo o adsorvato foi o imazaquin foram os que tiveram um bom ajuste ao Modelo de Langmuir os quais foram: Imazaquin em Pani-1, imazaquin em Pani-2 e imazaquin em LFRT. Observou-se também que o sistema que teve a maior capacidade de adsorção (n^s) foi o imazaquin em LFRT (0,206 mg/g) e o sistema que teve uma maior intensidade de adsorção (K) foi o imazaquin em Pani-1 (66,55 L/mg). Os sistemas de adsorção de imazaquin nos polímeros com agitação contínua, também seguiram segundo a classificação de Giles et. al.⁵⁸ que corresponde a uma isoterma do tipo L. Em comparação com os valores obtidos com a agitação ocasional (Tabela IV), vimos que, com a agitação contínua o valor da intensidade de adsorção (K) é bem maior (66,55 L/mg) quando comparado com o valor da intensidade de adsorção (K) com agitação ocasional (0,749 L/mg), isto nos diz que, com agitação contínua, as moléculas de imazaquin que ficam adsorvidas em Pani-1 estão fortemente ligadas e precisam mesmo estar fortemente ligadas devido a agitação contínua. Com relação a quantidade adsorvida (n^s), vimos que, ela diminui quando aumentamos a agitação. Resumindo temos que, quando colocamos os meios em agitação contínua, temos uma maior interação entre o imazaquin e os polímeros, consequentemente, devido a esta agitação, diminui a quantidade adsorvida, ou seja, as moléculas que ficam adsorvidas são poucas, mas estas estão fortemente ligadas aos polímeros. O fato de só o

imazaquin obedecer o Modelo de Langmuir, indica que o sistema de absorção é por monocamada num número finito de sítios idênticos, ou seja, apenas uma camadas de imazaquin está adsorvida na superfície do adsorvato (Pani-1, Pani-2 e LFTR). Este Modelo de Langmuir, embora proposto a muito tempo, é o mais amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção, válido para uma adsorção em monocamada num número finito de sítios idênticos^{53,54,55}.

4.2.2 – Aplicação do Modelo de Freundlich

4.2.2.1 – Com Agitação Ocasional

Na Figura 23 temos um gráfico de Log. Q versus Log. Ce (onde Q = quantidade adsorvida - mg/g e Ce = concentração de equilíbrio – mg/L), para agitação ocasional, onde aplicamos o Modelo de Freundlich para se obter os parâmetros $1/n$ (índice de intensidade de adsorção) e K_F (constante de Freundlich, também conhecido como índice de capacidade de adsorção). Um gráfico de Log. Q versus Log. Ce normalmente produz uma reta com inclinação $1/n$. O coeficiente K_F é obtido pela interseção da reta em $C_e = 1$ (Log. $C_e=0$)⁵⁸. Os valores obtidos são mostrados na Tabela VI.

Figura 23: Isotermas de adsorção de Freundlich para os respectivos adsorventes, com agitação ocasional ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Tabela VI: Índice de intensidade de adsorção ($1/n$), Índice de capacidade de adsorção (K_F) e correlação linear (R) para os meios adsorventes ($T = 25^{\circ}\text{C}$), com agitação ocasional.

Meios	R	$1/n$	$K_F(\text{L/Kg})$
Imazaquin em Pani-1	0,983	0,925	0,734
Imazaquin em Pani-2	0,989	2,061	-1,477
Imazaquin em LFRT	0,988	0,740	-0,291
Atrazina em Pani-1	0,998	1,067	-1,061
Atrazina em Pani-2	0,588	0,445	-0,133
Atrazina em LFRT	0,900	1,088	-0,892

4.2.2.2 – Com Agitação Contínua

Na Figura 24 temos um gráfico de Log. Q versus Log. C_e , para agitação contínua, onde aplicamos o Modelo de Freundlich para se obter os parâmetros $1/n$ (índice de intensidade de adsorção) e K_F (constante de Freundlich, também conhecido

como índice de capacidade de adsorção)⁵⁸. Os valores obtidos são mostrados na Tabela VII.

Figura 24: Isothermas de adsorção de Freundlich para os respectivos adsorventes, com agitação contínua ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Tabela VII: Índice de intensidade de adsorção ($1/n$), Índice de capacidade de adsorção (K_F) e correlação linear (R) para os meios adsorventes ($T = 25^{\circ}\text{C}$), com agitação contínua.

Meios	R	$1/n$	$K_F(\text{L/Kg})$
Imazaquin em Pani-1	0,990	0,595	0,907
Imazaquin em Pani-2	1,000	1,095	-0,420
Imazaquin em LFRT	0,860	0,418	-0,274
Atrazina em Pani-1	0,784	0,215	0,451
Atrazina em Pani-2	0,279	0,169	0,245
Atrazina em LFRT	0,232	0,102	0,460

Com base nos valores obtidos nas Tabelas VI e VII, vimos que, tanto para agitação ocasional, quanto para agitação contínua, o pesticida que mais se adaptou pelo Modelo de Freundlich foi o imazaquin, que está diretamente relacionado com o coeficiente de correlação linear (R), ou seja, quando na aplicação do modelo, os valores de R que devem tender muito próximos da unidade (próximos de 1), indicando assim, uma maior adaptação ao Modelo de Freundlich⁵⁸. Com exceção ao sistema

atrazina em Pani-1, os valores do índice de intensidade de adsorção ($1/n$) foram maiores para o sistema de adsorção de imazaquin em Pani-2 e os valores do índice de capacidade de adsorção (K_F) foram maiores para o sistema de adsorção de imazaquin em Pani-1, tanto para agitação ocasional, como para agitação contínua. Na literatura, não existe nenhum estudo correlacionado com adsorção de herbicidas em polímeros condutores como é o nosso caso, mas os coeficientes de Freundlich são parâmetros importantes para correlacionar tipos de interações entre adsorventes e adsorvatos e tem sido extensivamente usados para caracterizar o grau de adsorção de pesticidas em solos^{187,188}.

4.3 – Estudo da Cinética de Adsorção

4.3.1 – Com Agitação Ocasional

Foram realizados experimentos de adsorção com agitação ocasional em meio aquoso (pH por volta de 6,9) e determinou-se a concentração de imazaquin e atrazina na solução sobrenadante, após vários tempos de contato com a LFRT, Pani-1 e Pani-2, no qual iniciou-se a adsorção com 10 mg/L dos herbicidas. Os resultados da cinética com agitação ocasional são mostrados na Figura 25.

Figura 25: Adsorção de atrazina e imazaquin nos respectivos adsorventes em pH aquoso num tempo total de 96 horas, com agitação ocasional. Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Através da Figura 25 observou-se uma velocidade maior de adsorção para os meios: imazaquin em Pani-2, imazaquin em Pani-1 e atrazina em LFRT, observou-se também uma menor velocidade de adsorção para os meios: imazaquin em LFRT, atrazina em Pani-2 e atrazina em Pani-1.

O fato de, em geral, o imazaquin adsorver mais em Pani-2 e em Pani-1 pode ser atribuído ao maior grau de ionização de grupos funcionais presentes no imazaquin que participam da adsorção e que interagem com as polianilinas. Veremos mais adiante no estudo do pH inicial, um melhor detalhamento de quais grupos participam da adsorção em diferentes pHs.

4.3.2 – Com Agitação Contínua

Para verificar uma melhor interação entre os herbicidas e os adsorventes estudou-se também o equilíbrio com agitação contínua das soluções durante o tempo de adsorção. Os resultados da cinética com agitação contínua são mostrados na Figura 26.

Figura 26: Adsorção de atrazina e imazaquin nos respectivos adsorventes em pH aquoso num tempo total de 96 horas, com agitação contínua. Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Verificou-se que a partir das Figuras 25 e 26, para o sistema imazaquin em Pani-1, que quando se agita há um aumento da adsorção dos herbicidas pelos polímeros (cerca de 20%), indicando assim um aumento na velocidade de difusão e de adsorção dos herbicidas nos polímeros. Para os outros sistemas o parâmetro agitação

contínua não influenciou na adsorção (com exceção do sistema imazaquin em Pani-2 que houve uma diminuição da adsorção).

4.3.3 – Influência do pH na Cinética de Adsorção

Realizou-se adsorções dos herbicidas nos polímeros em pHs iniciais diferentes, utilizando uma faixa de 2,5 à 7,8. Isto foi feito para se determinar qual o pH inicial ótimo de adsorção (pH em que a concentração do herbicida fica mais adsorvido no polímero). Os resultados estão mostrados na Figura 27.

Figura 27: Adsorção de atrazina e imazaquin nos respectivos adsorventes em função do pH inicial num tempo total de 96 horas e uma concentração inicial de 10 mg/L dos herbicidas, com agitação contínua. Pani-1: polianilina forma sal de esmeraldina; Pani-2: polianilina forma base de esmeraldina; LFRT: lignina fórmica reticulada.

Através da Figura 27 pode-se observar uma maior adsorção para imazaquin em Pani-2 no pH inicial de 2,5, este comportamento é devido à variação da estabilidade hidrolítica do imazaquin em pH inicial abaixo de 3,0, sendo que o grupo carboxílico do imazaquin se encontra totalmente protonado, facilitando assim a adsorção deste herbicida pela Pani-2, que esta está inicialmente na sua forma básica. De forma contrária acontece a adsorção de imazaquin em Pani-1, onde o imazaquin em pH inicial de 7,8 está em sua forma desprotonada, facilitando uma maior adsorção da Pani-1 neste pH, já que esta está inicialmente em sua forma ácida, por isso a adsorção é maior no pH inicial de 7,8. Vê-se que tanto a Pani-2 como a Pani-1 não dopa nem desdopa nestes pHs (2,5 a 7,8), isto se deve ao excesso de polianilina no meio, tanto em relação a solução quanto ao imazaquin no meio. Portanto mesmo em pH inicial de 2,5 há a disponibilidade de Pani-2 para adsorver o imazaquin e em pH inicial de 7,8 há a disponibilidade de Pani-1 para adsorver o imazaquin. Para confirmar esta afirmação, realizou-se um estudo com excesso de solução em relação a polianilina nos pHs 2,5; 3,5; 5,5 e 7,8. Neste caso manteve-se a mesma quantidade de polianilina (50 mg/L) e variou-se o volume da solução que foi de 1000 mL, ou seja, aumentou-se 40 vezes o volume da solução, que no estudo anterior era de 25 mL. Estes sistemas foram equilibrados nos respectivos pHs antes de se adicionar os pesticidas no meio. Os resultados deste estudo é mostrado na Figura 28.

Estudos mostraram que a adsorção do imazaquin no solo depende muito do pH do meio. O pH onde há maior adsorção é 3 de acordo com o aumento do pH, decresce a adsorção do imazaquin no solo. Há uma faixa de pH (2-6) onde uma pequena variação de seu valor pode influenciar fortemente a adsorção pela concentração de espécies que ligam-se ao solo⁴⁹. Apesar de haver uma diferença estrutural entre os componentes do solo e no nosso caso que é a Pani, notamos que, o pH em que houve

uma melhor adsorção de imazaquin na Pani foi o de 2,5, como é mostrado na Figura 27.

Figura 28: Adsorção de atrazina e imazaquin nos respectivos adsorventes em função do pH de equilíbrio (mantido constante) num tempo total de 96 horas e uma concentração inicial de 10 mg/L dos herbicidas, com agitação contínua.

Sabe-se portanto, que a Pani é dopada protonicamente²⁰, isto é, quanto menor o pH da solução dopante maior a concentração de prótons e maior o grau de dopagem do polímero. Isto acontece quando utilizamos uma quantidade maior de solução em relação a Pani, como mostrado na Figura 28, esta se dopa ou desdopa, dependendo do seu estado inicial e o modo que a adsorção age é característico do estado de dopagem do polímero.

4.3.4 – Cálculo Estequiométrico das Interações

A partir da Figura 27, selecionou-se os melhores adsorventes (polímeros) e os melhores adsorvatos (herbicidas) e calculou-se então a relação estequiométrica

herbicida/polímero, para se verificar o quanto de excesso tinha de polímero em cada sistema analisado. Os sistemas analisados foram: imazaquin adsorvendo em Pani-2 em pH=2,5 ; imazaquin adsorvendo em Pani-1 em pH=7,8 e atrazina adsorvendo em Pani-2 em pH=7,8.

Para cada processo de adsorção envolvemos 50 mg de polímero (em estado sólido) e 25 mL de solução de pesticida (de concentração 10 mg/L). Assumindo que todos os grãos de polímeros (Pani-2 ou Pani-1) são uniformes em tamanho e forma e que os pesticidas em solução estão uniformemente dispersos, temos o seguinte cálculo para a interação Pani-2 com imazaquin em pH = 2,5:

$$\text{Pani-2} = 0,050 \text{ g } (m_{\text{Pani-2}}) / 362,5 \text{ g.mol}^{-1} (PM_{\text{Pani-2}}) = 1,38 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

para 1000 mL temos 10 mg de imazaquin, então, em 25 mL temos: 0,25 mg = $0,25 \times 10^{-3}$ g de imazaquin. Isso em mol nos dá:

$$0,25 \times 10^{-3} \text{ g } (m_{\text{imazaquin}}) / 312,17 \text{ g.mol}^{-1} (PM_{\text{imazaquin}}) = 8,00 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

como temos 2 moléculas de imazaquin para um tetrâmero de Pani-2, temos:

$$1,38 \times 10^{-4} \text{ mol} / 2. (8,00 \times 10^{-7} \text{ mol}) = 86,25 \text{ vezes}$$

isto quer dizer que, temos 86, 25 vezes mais tetrâmero do que imazaquin, ou seja, a quantidade de tetrâmero está em excesso no meio.

Para o caso da interação Pani-1 com imazaquin em pH 7,8, temos:

$$\text{Pani-1} = 0,050 \text{ g } (m_{\text{Pani-1}}) / 435,4 \text{ g.mol}^{-1} (PM_{\text{Pani-1}}) = 1,15 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

para 1000 mL temos 10 mg de imazaquin, então, em 25 mL temos: 0,25 mg = $0,25 \times 10^{-3}$ g de imazaquin. Isso em mol nos dá:

$$0,25 \times 10^{-3} \text{ g } (m_{\text{imazaquin}}) / 312,17 \text{ g.mol}^{-1} (PM_{\text{imazaquin}}) = 8,00 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

como temos 2 moléculas de imazaquin para um tetrâmero de Pani-1, temos:

$$1,15 \times 10^{-4} \text{ mol} / 2 \cdot (8,00 \times 10^{-7} \text{ mol}) = 71,87 \text{ vezes}$$

isto quer dizer que, temos 71,87 vezes mais tetrâmero do que imazaquin, ou seja, a quantidade de tetrâmero está em excesso no meio.

Para o caso da interação da Pani-2 com a atrazina em pH = 7,8, temos:

$$\text{Pani-2} = 0,050 \text{ g } (m_{\text{Pani-2}}) / 362,5 \text{ g.mol}^{-1} (PM_{\text{Pani-2}}) = 1,38 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

para 1000 mL temos 10 mg de atrazina, então, em 25 mL temos: 0,25 mg = $0,25 \times 10^{-3}$ g de atrazina. Isso em mol nos dá:

$$0,25 \times 10^{-3} \text{ g } (m_{\text{atrazina}}) / 215,72 \text{ g.mol}^{-1} (PM_{\text{atrazina}}) = 1,16 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

como temos 2 moléculas de atrazina para um tetrâmero de Pani-2, temos:

$$1,38 \times 10^{-4} \text{ mol} / 2 \cdot (1,16 \times 10^{-6} \text{ mol}) = 59,48 \text{ vezes}$$

isto quer dizer que, temos 59,48 vezes mais tetrâmero do que atrazina, ou seja, a quantidade de tetrâmero está em excesso no meio.

Estes cálculos comprovam a hipótese do Raman e da Condutividade (item 4.4 e 4.5) que não detectou muitas modificações entre os espectros da Pani isolada e com imazaquin.

4.4 – Análise por Espectroscopia Raman

A Figura 29 apresenta o espectro Raman obtido com laser de 633 nm para o sistema de adsorção de Pani-1 (50 mg) exposta ou não a solução contendo imazaquin (25 mL de solução de concentração 10 mg/L) por 96 horas em pH 2,5 e 6,5. Independente do pH da solução aquosa, a dopagem da Pani se mantém como pode ser visto pela banda 1331 cm^{-1} associada a C-N^{+} ^{195,196}. Isto pode ser explicado pelo excesso de Pani-1 na solução aquosa. Uma análise mais profunda mostra que uma leve interação pode acontecer entre a Pani-1 e imazaquin em pH 6,5 visto que o espectro apresenta algumas mudanças comparado com o espectro da Pani sem a presença do imazaquin, como também foi observado para a Pani exposta ao m-cresol ^{195,197}. As bandas em 1317 e 1338 cm^{-1} (estiramento C-N^{+}) se juntam em uma banda larga em 1331 cm^{-1} , um ombro aparece em 1375 cm^{-1} e as bandas em 1484 e 1518 cm^{-1} se juntam em uma banda larga por volta de 1500 cm^{-1} . Por outro lado, Temperini e col. ¹⁹⁷ tem observado outras mudanças no espectro relacionado com a conversão de estruturas quinóides para semiquinonas para o m-cresol, o que não é visto aqui. Finalmente, um acréscimo significativo com relação a intensidade da banda em 425 cm^{-1} é observado e pode ser atribuída a uma melhor organização no ambiente por volta do anel benzênico, devido a presença do imazaquin em pH 6,5, que também

pode estar relacionado com o ordenamento estrutural do polímero no meio.

Figura 29: Espectro Raman de Pani-1 em Imzaquin em pH 2,5 e 6,5 e Pani-1 em soluções de pH 2,5 e 6,5.

A Figura 30 apresenta o espectro Raman obtido com laser de 633 nm para o sistema de adsorção de Pani-2 (50 mg) exposto ou não a solução contendo imzaquin (25 mL de solução de concentração 10 mg/L) por 96 horas em pH 2,5 e 6,5. Como podemos notar a banda em 1470 cm^{-1} atribuída a estruturas quinóides indica que a Pani se mantém desdopada mesmo em pH baixo (2,5), devido ao excesso de Pani na solução. Também podemos notar que a banda em 1338 cm^{-1} atribuída ao cátion radical C-N⁺, praticamente sumiu sugerindo que a Pani está completamente desdopada. As bandas de absorção e suas respectivas atribuições para a Pani-2 e Pani-1 em

imazaquin a pH 6,5 é mostrada na Tabela VIII.

Figura 30: Espectro Raman de Pani-2 em Imazaquin em pH 2,5 e 6,5 e Pani-2 em soluções de pH 2,5 e 6,5.

Tabela VIII:Números de onda e suas atribuições obtidos do espectro de Raman para Pani-1 em imazaquin (pH 6,5) e Pani-2 em imazaquin (pH 6,5).

Pani-2 (cm ⁻¹)	Pani-1 (cm ⁻¹)	Atribuições
	1620	C-C estiramento quinóide (no plano)
1590	1587	C=C estiramento quinóide
	1500	N-H deformação (no plano) + C-C estir. + C-H def. (no plano)
1470		C=N estiramento Quinóide diimina
	1331	C-N ⁺ estiramento
	1249	C-N estiramento diamina
	1166	C-H deformação quinóide (no plano)
839	875	C-H oscilante – Deformação do anel benzenóide (no plano)
	810	C-H deformação Quinóide (fora do plano)
782		Deformação do anel Quinóide (no plano) + C-H deformação Quinóide (fora do plano)
747		Deformação do anel quinóide (fora do plano)
	580	Deformação do radical benzeno ou amina
	517	C-N-C torsão
	425	C-H oscilante
415		Deformação no anel (fora do plano)

O Raman não detectou alterações nos espectros de Pani quando se adicionou imazaquin no meio de adsorção, que está relacionada com a baixa concentração de imazaquin na solução em relação a quantidade de Pani. Para comprovar esta relação (quantidade de imazaquin/quantidade de Pani), realizou-se então medida de condutividade elétrica da Pani, antes e após a adsorção, isto é mostrado no item a seguir (4.5).

4.5 – Medidas de Condutividade Elétrica ac

4.5.1 – Técnica de Impedância ac

Qualquer propriedade intrínseca que influencie a condutividade de um sistema material-eletrodo, pode ser estudada utilizando-se espectroscopia de impedância ac. A interface de um eletrodo sofrendo uma reação eletroquímica $A_{(OX/RED)} \pm e^- \rightleftharpoons B_{(RED/OX)}$ é análoga a um circuito eletrônico consistindo de uma combinação específica de resistores e capacitores. Desta forma pode-se usar a teoria de impedância ac para caracterizar o sistema eletroquímico, em termos de circuito equivalente.

A impedância de um sistema é definida como a relação: $Z(z)=V(t)/I(t)$, seu módulo é $|Z(z)| = V_m/I_m(z)$ e seu ângulo de fase é $\varphi(z)$. A impedância para elementos isolados de circuito são dados na Tabela IX.

4.5.2 – Elementos de um Circuito Equivalente

A Tabela IX lista elementos de circuito e suas respectivas equações de impedância.

Tabela IX: Equações de impedância para elementos de um circuito equivalente.

ELEMENTOS DO CIRCUITO	EQUAÇÕES DE IMPEDÂNCIA
$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
$Z = 0 + j\omega L$ $\omega = 2\pi f$
$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Através da Tabela IX pode-se ver que a impedância de um resistor não tem componente imaginário. O deslocamento de fase é 0 e a corrente está em fase com a voltagem. Tanto a corrente quanto a impedância são independentes da frequência. Por outro lado a impedância de um capacitor não tem componente real. Sua componente imaginária é função tanto da capacitância quanto da frequência. A corrente através de um capacitor está sempre 90° fora de fase com a voltagem aplicada a este. Para altas frequências um capacitor comporta-se como um curto-circuito e sua impedância tende a zero. Para baixas frequências um capacitor comporta-se como um circuito aberto tendendo a impedância a um valor infinito.

Os valores apresentados são relativos a medidas de impedância em pastilhas de Pani-2 e Pani-1, no intervalo de frequência de 0,1 Hz a 1 MHz.

Para todas as pastilhas de Pani utilizou-se uma espessura de 0,046 cm e uma área de 0,7854 cm². O sistema utilizado para as medidas está descrito no item 3.10. As medidas de impedância foram realizadas colocando-se as pastilhas dentro do porta amostras nas condições de atmosfera e temperatura ambiente (~740 mmHg e 25°C).

O programa computacional utilizado para as medidas experimental de impedância foi o Zview versão 2.3d e através deste programa pode-se converter os dados em admitância utilizando as expressões mostradas no item 3.10, equação 3.

As pastilhas utilizadas para as medidas de condutividade ac foram:

- Pastilha 1: 50 mg de Pani-2 em 25 mL de solução de imazaquin 10 mg/L e pH 2,5;
- Pastilha 2: 50 mg de Pani-2 em 25 mL de solução de imazaquin 10 mg/L e pH 7,8;
- Pastilha 3: 50 mg de Pani-2 em de 25 mL solução de atrazina 10 mg/L e pH 2,5;
- Pastilha 4: 50 mg de Pani-2 em 25 mL de solução de atrazina 10 mg/L e pH 7,8;
- Pastilha 5: 50 mg de Pani-1 em 25 mL de solução de imazaquin 10 mg/L e pH 2,5;
- Pastilha 6: 50 mg de Pani-1 em 25 mL de solução de imazaquin 10 mg/L e pH 7,8;
- Pastilha 7: 50 mg de Pani-1 em 25 mL de solução de atrazina 10 mg/L e pH 2,5;
- Pastilha 8: 50 mg de Pani-1 em 25 mL de solução de atrazina 10 mg/L e pH 7,8;
- Pastilha 9: Pani-1 em 25 mL de solução de pH 7,8;
- Pastilha 10: Pani-2 em 25 mL de solução de pH 2,5;

A Figura 31 mostra as medidas de condutividade em função da frequência aplicando-se uma voltagem alternada de amplitude igual a 50 mV na faixa de frequência de 0,1 Hz a 1 MHz para todas as pastilhas de Pani-2 (Pastilhas 1, 2, 3, 4 e 10).

Figura 31: Medidas de condutividade da Pani-2 para as pastilhas 1, 2, 3, 4 e 10.

A Figura 32 mostra as medidas de condutividade em função da frequência aplicando-se uma voltagem alternada de amplitude igual a 50 mV na faixa de frequência de 0,1 Hz a 1 MHz para todas as pastilhas de Pani-1 (Pastilhas 5, 6, 7, 8 e 9).

Figura 32: Medidas de condutividade da Pani-1 para as pastilhas 5, 6, 7, 8 e 9.

As medidas mostradas na Figura 31, notamos que não há diferença no grau de dopagem (condutividade) na Pani-2 em presença dos herbicidas e das soluções de pH 2,5 e 7,8, comprovando então os cálculos estequiométricos realizados anteriormente, que indica haver excesso de polímero no meio.

Já nas medidas mostradas na Figura 32, notamos uma pequena diferença de dopagem (condutividade) na Pani-1 em presença dos herbicidas e das soluções de pH 2,5 e 7,8, isto nos diz que a Pani-1 neste caso é mais sensível as variações de pH, mas a variação é muito pequena para se afirmar que ocorreu uma dopagem ou desdopagem no polímero, indicando também haver excesso de polímero no meio.

4.6 – Interação entre Poli(o-etoxianilina) e Pesticidas em Meio Aquoso

Figura 33: Espectros de absorção de UV-Vis de uma solução de POEA 10^{-5} M em função da concentração de imazaquin adicionado, conforme indicado. Ensaio realizado em pH=2,5.

Na Figura 33 são apresentados os espectros de UV-Vis de uma solução de POEA antes e após sucessivas adições de imazaquin. Podemos notar que não houve precipitação durante a mistura das soluções poliméricas de POEA e imazaquin. A partir do estabelecimento desta condição para a manutenção do complexo em solução, podemos então analisar a influência da adição de solução de imazaquin na solução contendo POEA. Neste estudo o pH foi mantido em torno de 2,5 e o volume foi sempre constante, tanto da solução de POEA quanto da solução de imazaquin, variando-se apenas a concentração de imazaquin. Não notou-se o deslocamento da banda polarônica da POEA com a adição de imazaquin, sendo que inicialmente, o espectro da solução pura de POEA exibe a absorção característica da banda referente aos pólarons, em 760 nm, ou seja, o polímero se manteve no estado dopado. Neste caso trabalhamos com um polímero solúvel em meio aquoso (POEA) e neste pH (2,5) ele se encontra em sua forma protonada (bastante dopada), sendo que ao adicionarmos pequenas quantidades de imazaquin (10^{-5} M), esta não afeta o estado de dopagem do polímero.

Figura 34: Espectros de absorção de UV-Vis de uma solução de POEA 10^{-5} M em função da concentração de atrazina adicionada, conforme indicado. Ensaio realizado em pH=7,8.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de UV-Vis de uma solução de POEA antes e após sucessivas adições de atrazina. Podemos notar que não houve precipitação durante a mistura das soluções poliméricas de POEA e atrazina. A partir do estabelecimento desta condição para a manutenção do complexo em solução, podemos então analisar a influência da adição de solução de atrazina na solução contendo POEA. Neste estudo o pH foi mantido em torno de 7,8 (pH de maior absorção de atrazina em polianilina) e o volume foi sempre constante, tanto da POEA quanto do atrazina, variando-se apenas a concentração de atrazina. Não notou-se o deslocamento da banda polarônica da POEA com a adição de atrazina. O espectro da solução pura de POEA exibe a absorção característica da banda referente aos pólarons, em 600 nm, ou seja, o polímero se manteve no estado desdopado. Neste caso também trabalhamos com um polímero solúvel em meio aquoso (POEA) e neste pH (7,8) ele se encontra em sua forma desprotonada (desdopada), sendo que ao adicionarmos pequenas quantidades de atrazina (10^{-5}M), esta não afetou o estado de dopagem do polímero.

À partir destes estudos utilizamos um pH intermediário entre 2,5 e 7,8 que foi o pH 5,0 onde a POEA tem um estado de dopagem intermediário, os resultados obtidos deste estudo estão mostrados nas Figuras 35 e 36.

Figura 35: Espectros de absorção de UV-Vis de uma solução de POEA 10^{-5} M em função da concentração de atrazina adicionada. Ensaio realizado em pH=5,0.

Figura 36: Espectros de absorção de UV-Vis de uma solução de POEA 10^{-5} M em função da concentração de imazaquin adicionado. Ensaio realizado em pH=5,0.

Na Figura 35 temos a interação POEA/Atrazina em meio pH 5. Quando trabalhamos em um pH intermediário de dopagem da POEA, notamos que há um deslocamento da banda polarônica da POEA que está por volta de 600 nm para um

comprimento de onda maior quando adicionamos uma quantidade grande de Atrazina ($8 \times 10^{-5}\text{M}$), ou seja, ocorre a dopagem da POEA.

Na Figura 36 temos a interação POEA/Imazaquin em meio pH 5. Quando trabalhamos em um pH intermediário de dopagem da POEA, notamos que quando aumentamos a concentração de Imazaquin adicionada à solução de POEA acontece uma dopagem da POEA, ou seja, ocorre uma mudança na banda polarônica da POEA de aproximadamente 600 nm para comprimento de onda maiores devido a dopagem da POEA. Esta interação se deve a mudança de conformação dos grupos cromóforos existente na POEA quando adicionamos o imazaquin no meio, havendo então um deslocamento na banda da POEA para outro comprimento de onda. Esta interação é de suma importância quando nos referimos na aplicação em sensores. Este tipo de interação proporciona um tipo de seletividade do polímero ao herbicida, o que na literatura tem sido chamado de reconhecimento molecular¹⁹⁸.

4.7 – Estudos Eletroquímicos por Voltametria Cíclica

4.7.1 – Otimização do Experimento

Para experimentos de voltametria cíclica consideramos que o sinal produzido pela espécie estudada dependerá de alguns parâmetros experimentais a serem seguidos. Um dos parâmetros mais importantes é o da velocidade de varredura de potenciais (variável de excitação). Foram investigados as seguintes velocidades de varredura de potenciais: 5, 10, 20, 30 e 50 mV/s, sobre o comportamento voltamétrico dos eletrodos. A velocidade mais adequada para estes estudos foi a de 20 mV/s, pelo

fato desta apresentar melhor definição dos picos de potenciais e máximos de corrente bem definidas com menores sobretensões anódicas.

O eletrólito suporte utilizado foi o tampão acetato, por este controlar melhor o pH do meio, não havendo assim uma mudança brusca no pH da solução quando da utilização desta nas medidas voltamétricas. A utilização de outros ácidos como o nítrico e o clorídrico foi descartada, principalmente pelo elevado poder oxidante do HNO_3 e pela possibilidade de interferência de íons cloreto do HCl , que geralmente apresentam forte adsorção sobre as mais variadas superfícies de materiais do eletrodo, inclusive com Pani, que iriam interferir fatalmente no método proposto.

Como foi visto no estudo sobre a adsorção do imazaquin nos polímeros (Pani-1 e Pani-2), o imazaquin adsorve na superfície destes polímeros. Propôs-se então que estes polímeros fizessem parte da pasta, com isto aumentando a sensibilidade do eletrodo. Consequentemente sua distribuição na mesma poderia propiciar resultados analíticos melhores em relação aos limites de detecção, e mais reproduzíveis.

Para este estudo selecionamos um polímero para fazer parte da mistura com a pasta de carbono que foi a Pani-2 (polianilina na forma de base esmeraldina), devido ao estudo da cinética de adsorção, que constatou uma maior interação entre a Pani e o imazaquin. No estudo da cinética de adsorção correlacionada ao pH, vimos que há um excesso de Pani em relação a solução. Aqui neste estudo de voltametria cíclica, a quantidade de Pani é tão pequena em relação a solução de imazaquin, que optamos por escolher a forma de Pani-2, que obteve uma maior interação com o imazaquin como mostrou o estudo da cinética. Neste caso, como a quantidade de polímero é muito pequena em relação a solução de imazaquin, a escolha de Pani-2 se torna arbitrária, já que esta poderá ser mudada para Pani-1, conforme o pH da solução, ou

seja, em pH baixo teríamos mais a forma de Pani-1 e em pH elevado teríamos mais a forma Pani-2.

4.7.2 – Estudo do Efeito da Quantidade de Polímero na Pasta de Carbono

Para este estudo utilizou-se em relação aos componentes do eletrodo uma quantidade de 1, 5 e 10% de polímero. A Figura 37 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de pasta de carbono não modificado (EPC) e o modificado quimicamente (EPC-Pani-2), numa solução de imazaquin 10 mg/L, em tampão acetato nos respectivos pHs, utilizando uma velocidade (v) de varredura de potencial de 20 mV/s, numa faixa de potencial de 0,6 à -0,9 V. vs ECS.

Figura 37: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de pasta de carbono (EPC) e os eletrodos de pasta de carbono modificados com 1, 5 e 10% de Pani-2 em uma solução tampão acetato pH 2,5 contendo 10 mg/L de imazaquin.

A Figura 37, mostra que a variação da corrente de pico do eletrodo EPC-Pani-2 com 5% do polímero em relação ao eletrodo EPC-Pani-2 com 10% do polímero quase

não varia, havendo apenas um pequeno deslocamento do potencial de pico, indicando assim haver uma saturação de polímero na superfície do eletrodo quando adicionamos quantidades acima de 5% de polímero.

À partir destes resultados utilizou-se o eletrodo EPC-Pani-2 com uma quantidade de 5% de polímero na pasta.

4.7.3 – Resposta Eletroquímica dos Eletrodos (EPC, EPC-Pani-1) no Eletrólito Suporte

As características eletroquímicas do EPC em relação ao EPC-Pani-2 foram comparadas. A Figura 38 mostra os voltamogramas do eletrólito suporte com esses eletrodos. O EPC apresentou correntes tanto anódicas como catódicas menos intensas, com relação ao EPC-Pani-2. No EPC-Pani-2 foi observado um pico de corrente anódico em um potencial de aproximadamente -0,05 V vs ECS, devido conter o polímero na forma protonada (sua forma mais condutora). Estes picos de corrente observados para os eletrodos de EPC contendo Pani estão relacionados com os processos redox da Pani, sua conversão de leucoesmeraldina para sal de esmeraldina, e vice-versa.

Figura 38: Voltamogramas cíclicos do eletrólito suporte (solução tampão acetato de sódio 0,1 mol/L, pH=4,0), $v = 20 \text{ mV/s}$. | - EPC e S - EPC-Pani-2.

4.7.4 – Influência do pH no Comportamento Eletroquímico do Imazaquin na Superfície dos EPC, EPC-Pani-1 e EPC-Pani-2

O pH da solução de trabalho (eletrólito suporte) é um fator muito importante no processos de oxidação e redução das espécies eletroquimicamente ativas na superfície do eletrodo. Em várias substâncias, a cinética de transferência de cargas pode ser aumentada ou diminuída em função do pH da solução. Nos experimentos voltamétricos a forma e a altura da onda anódica ou catódica e a sua posição no eixo de potenciais varia significativamente com o pH. A partir disto, fez-se um estudo da influência do pH sobre o sistema para se determinar o ponto ótimo que proporcione uma melhor conciliação entre menores sobretensões (anódicas ou catódicas) e maiores respostas de corrente. Também, a Pani e seus derivados apresentam

atividade eletroquímica fortemente dependente do pH, visto que a condutividade destes polímeros varia muito com a variação dos valores de pH, sendo este um fator importante a ser considerado.

Devido ao fato da estrutura do imazaquin ser muito dependente da concentração hidrogeniônica do meio, estudou-se o efeito do pH em soluções tamponadas, evitando-se assim uma variação do pH com a adição do imazaquin. Os pHs estudados das soluções tampão acetato de sódio 0,1 mol/L foram: 2,5; 4,0 e 6,5. Estes pHs foram escolhidos devido a estabilidade hidrolítica do imazaquin ser diferente em cada uma deles. A concentração do imazaquin na solução foi de 10 mg/L, esta concentração está dentro da faixa de sensibilidade de cada eletrodo como são mostrados as curvas analíticas mais adiante. Os voltamogramas são apresentados nas Figuras 39 e 40.

Figura 39: Voltamogramas cíclicos do imazaquin (10 mg/L) na superfície de um EPC, $v = 20 \text{ mV/s}$. **I** - pH = 2,5; **W** - pH = 4,0 e **S** - pH = 6,5.

Figura 40: Voltamogramas cíclicos do imazaquin (10 mg/L) na superfície de um EPC-Pani-2, $v = 20 \text{ mV/s}$. **I** - pH = 2,5; **W** - pH = 4,0 e **S** - pH = 6,5.

À partir da Figura 39 (EPC), vimos que não há picos (tanto anódicos como catódicos) bem definidos quando da mudança de pH.

Na Figuras 40 (EPC-Pani-2), notamos que em pH 2,5 há um pico de redução do polímero (Pani-2) em potencial catódico por volta de $-0,3 \text{ V}$ e a medida que aumentamos o pH para 4,0 este pico de redução se desloca para potenciais catódicos menos negativos (por volta de $-0,15 \text{ V}$). Devido ao fato da estrutura do imazaquin ser muito dependente da concentração hidrogeniônica do meio, estudou-se o efeito do pH em soluções tamponadas, evitando-se assim uma variação do pH com a adição do imazaquin. Em pH 6,5 notamos um pico anódico por volta de $0,2 \text{ V}$, devido a oxidação do polímero (Pani-2) e notamos também o aparecimento de um pico na região catódica por volta de $-0,45 \text{ V}$ referente à redução do imazaquin.

4.7.5 – Obtenção das Curvas Analíticas para os Eletrodos EPC e EPC-Pani-2

As curvas analíticas com soluções padrão do herbicida imazaquin foram obtidas para valores entre 2 e 50 mg/L, todas as soluções foram preparadas com água ultra pura MiliQ, utilizando-se as condições experimentais descritas para a otimização do sistema. Para o eletrodo de pasta de carbono (EPC) a acumulação foi medida a um potencial em torno de $-0,5$ V vs ECS (dependendo da concentração do imazaquin e pH do meio este potencial oscilava). Para o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPC-Pani-2) a acumulação foi medida nos potenciais de oxidação ou redução do polímero componente da pasta e dependendo do pH do meio este potencial também oscilava. Esta oscilação para o eletrodo modificado com o polímero foi mais significativa do que para o eletrodo de EPC puro, sendo que este comportamento é justificado pelos efeitos de variação de eletroatividade da Pani quando o seu pH é variado. As medidas de I_p (corrente máxima de pico) foram realizadas em diferentes pHs sendo que o eletrólito suporte foi solução tampão acetato 0,1 mol/L. Os valores de I_p foram retirados dos voltamogramas onde apresentaram melhor linearidade. As determinações foram obtidas por voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 20 mV/s com um intervalo de potencial entre 0,6 V e $-0,9$ V. Os resultados são mostrados nas Figuras 41 à 45.

Figura 41: Voltamogramas Cíclicos e Curva Analítica do EPC em soluções de imazaquin em solução tampão acetato 0,1 mol/L (pH=2,5). $E_{cat} = -0,47$ V vs ECS, $v = 20$ mV/s. I - 0 mg/L, T - 10 mg/L, S - 20 mg/L, n - 30 mg/L, l - 40 mg/L, s - 50 mg/L.

Figura 42: Voltamogramas Cíclicos e Curva Analítica do EPC em soluções de imazaquin em solução tampão acetato 0,1 mol/L (pH=4,0). $E_{cat} = -0,64$ V vs ECS, $v = 20$ mV/s. I - 0 mg/L, T - 6 mg/L, S - 8 mg/L, n - 20 mg/L, l - 30 mg/L.

Figura 43: Voltamogramas Cíclicos e Curva Analítica do EPC-Pani-2 em soluções de imazaquin em solução tampão acetato 0,1 mol/L (pH=2,5). $E_{cat} = -0,25$ V vs ECS, $v = 20$ mV/s. I - 0 mg/L, T - 10 mg/L, S - 20 mg/L, n - 30 mg/L, l - 40 mg/L, s - 50 mg/L.

Figura 44: Voltamogramas Cíclicos e Curva Analítica do EPC-Pani-2 em soluções de imazaquin em solução tampão acetato 0,1 mol/L (pH=4,0). $E_{cat.} = -0,18$ V vs ECS, $v = 20$ mV/s. I - 0 mg/L, T - 2 mg/L, S - 4 mg/L, M - 6 mg/L, C - 8 mg/L.

Figura 45: Voltamogramas Cíclicos e Curva Analítica do EPC-Pani-2 em soluções de imazaquin em solução tampão acetato 0,1 mol/L (pH=6,5). $E_{an.} = 0,25$ V vs ECS, $v = 20$ mV/s. I - 0 mg/L, T - 2 mg/L, S - 4 mg/L, M - 6 mg/L, C - 8 mg/L, G - 10 mg/L, D - 20 mg/L.

Os Limites de detecção (LD) foram calculados através do desvio padrão da média dos voltamogramas obtidos em soluções das amostras, por meio da equação: $LD = 3.SD/B$, onde SD é o desvio padrão do branco (10 medidas) e B, é o valor do coeficiente angular da reta de calibração.

Tabela X: Resultados obtidos a partir dos eletrodos (EPC e EPC-Pani-2), para a determinação do limite de detecção.

Eletrodo/pH	Coef. Angular (B)	Desvio Padrão (SD)	Limite de Detecção (LD) mg/L	Limite de Detecção (LD) mol/L
EPC/2,5	-0,02280	0,04227	5,562	$1,782 \times 10^{-5}$
EPC/4,0	-0,25362	0,37761	4,466	$1,431 \times 10^{-5}$
EPC-Pani-2/2,5	1,69000	0,95992	1,704	$5,459 \times 10^{-6}$
EPC-Pani-2/4,0	6,65000	4,91426	2,217	$7,102 \times 10^{-6}$
EPC-Pani-2/6,5	3,64590	3,40973	2,801	$6,125 \times 10^{-6}$

Através dos dados obtidos da Tabela X, vimos que o eletrodo modificado que apresentou maior sensibilidade ao imazaquin foi o EPC-Pani-2 em pH = 2,5 e que apresentou menor sensibilidade ao imazaquin foi o EPC-Pani-2 em pH = 6,5. Em termos de valores temos que, o EPC em pH = 2,5 é 3,26 vezes menos sensível do que o EPC-Pani-2 em pH = 2,5, quando trabalhamos em um mesmo pH. Isto significa que, ao adicionarmos 5% de Pani-2 na pasta de carbono houve um favorecimento na sensibilidade do eletrodo ao imazaquin.

Com este estudo realizado por meio de voltametria cíclica e na elaboração do eletrodo, está sendo avaliado pela Embrapa, a viabilidade do encaminhamento ao INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial) um pedido de patente intitulado: “SENSOR ELETROQUÍMICO DE PASTA DE CARBONO À BASE DE PLÁSTICOS CONDUTORES PARA A DETECÇÃO DE IMAZAQUIN”. Entretanto, como se trata de um assunto bastante específico, antes do encaminhamento ao INPI, foi realizada uma vasta pesquisa de patentes nacionais e internacionais, para se saber a viabilidade deste depósito de patente. No entanto, foram encontradas algumas patentes correlacionadas com o nosso trabalho, que, ou diferia no tipo do eletrodo, ou no método de detecção. Como vimos, não basta então só o envio de pedido de patente,

mas sim, provar o quão nosso sistema é diferente (simples, baixo custo, fácil análise, etc.) das patentes pesquisadas. As patentes pesquisadas que estão direta ou indiretamente correlacionadas com o nosso invento são: US 6449140¹⁹⁹, US 6421227²⁰⁰, US 4803596²⁰¹, US 5770038²⁰², US 5421967²⁰³, US 6309535²⁰⁴, US 6010616²⁰⁵, US 5536473²⁰⁶, US 4887455²⁰⁷ e o pedido de patente americano de publicação de número 2002/00889807²⁰⁸. A seguir é descrito as diferenças de cada patente analisada em relação ao nosso pedido:

As patentes mencionadas anteriormente (US 6449140¹⁹⁹, US6421227²⁰⁰ e US 4803596²⁰¹), não estão relacionadas diretamente com a nossa, já que estas são apenas para aplicação como eletrólitos sólidos para elemento capacitivo e não para sensores.

A patente US 5770038²⁰² é a que mais está correlacionada com o nosso invento, com algumas diferenças que são primordiais para o entendimento deste tipo de medida. O eletrodo (disco de platina de 1 mm de diâmetro) é composto por um filme de polímero condutor (que é especificado como uma mistura de polipirrol/PVS) depositado em sua superfície, sendo esta deposição feita por polimerização eletroquímica, no qual se requer alguns parâmetros como: corrente aplicada, quantidade elétrica, tempo de deposição, que estão diretamente correlacionados com a espessura do filme depositado sobre o eletrodo. Já no nosso caso, temos uma mistura direta de polímero condutor (que em nosso caso são especificados como polianilina, poli(o-etoxianilina), poli(o-metoxianilina), polipirrol, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e possivelmente outros plásticos condutores) com a pasta de carbono e o agente emulsificante. Esta mistura é colocada diretamente no suporte para que possa ser efetuada a medida, ou seja, a confecção do nosso sistema de medida é muito mais fácil de se realizar e não requer aparatos eletrônicos, o que reduz consideravelmente o

custo de confecção do sistema de medida. Na patente US 5770038²⁰², o tipo de substância a ser analisada pode estar na forma líquida ou gasosa e requer uma série de pré-tratamentos para ser analisada, ou seja, antes da medida, o gás ou o líquido precisam ser difundidos em uma solução eletrolítica para aí então se efetuar a medida, já no nosso invento, a medida é efetuada diretamente na solução, sem a necessidade de um pré-tratamento. Outra coisa que também difere de nosso invento, é o tipo de substância que está sendo analisada. Na patente US 5770038²⁰², as substâncias analisadas são alimentos, bebidas, água e alguns temperos, já no nosso caso, analisamos um pesticida (imazaquin) que é uma substância contaminante de rios e mananciais, já que este presente em água é um fator de grande comprometimento da qualidade da água, pois o imazaquin é um composto altamente cancerígeno. O sistema de medida é igual ao nosso, ou seja, a substância difundida na solução eletrolítica causa uma mudança no estado elétrico quando comparada a referência (somente a solução eletrolítica) e esta diferença é medida.

Com relação as patentes US 4887455²⁰⁷ e US 5536473²⁰⁶, que referem-se a sensores para gases, além das medidas serem realizadas por capacitância e impedância, o sistema de montagem do eletrodo também difere de nosso sistema, onde os filmes de polímeros condutores são depositados em substratos de metais como o ouro. Como dito anteriormente, o nosso sistema de eletrodo é muito mais prático, mais barato e de fácil de montagem.

Com relação a patente US 6309535²⁰⁴, o material utilizado no eletrodo não é um polímero condutor e sim um metal (platina), sendo este depositado sobre partículas de grafite (substrato), ou seja, esta patente descreve a montagem de eletrodos de pasta de carbono modificados com metais para a medida de glicose. O sistema deste eletrodo difere muito do nosso sistema.

A patente US 5421967²⁰³, descreve um sistema de eletrodos de pasta de carbono modificados com uma quantia efetiva de iodo, o que permite que o iodo atue como um modificador catalítico para a remoção de metais pesados em sistema líquido, o que difere, tanto na composição do eletrodo, quanto da espécie a ser identificada, do nosso sistema.

Com relação ao depósito de patente 2002/0089807²⁰⁸, trata-se de um capacitor eletroquímico polimérico, no qual utiliza-se polianilina condutiva (dopada) diretamente polimerizada em substrato de carbono altamente poroso e uma fina camada de eletrólito polimérico, ou seja, não se trata de um sensor eletroquímico, como é o nosso caso.

4.7.6 – Estudo do Efeito de Interferentes no Eletrodo EPC-Pani-2

Com o grande número de pesticidas já estudados, bem como as vantagens inerentes às técnicas eletroanalíticas, pode-se observar que tais metodologias apresentam grande potencial de aplicação em estudos básicos, como adsorção, degradação e transporte de pesticidas no ambiente. Nestes casos a facilidade de análise, a sensibilidade e a seletividade das técnicas eletroanalíticas parecem ser de grande valia. A partir disto, utilizou-se a voltametria cíclica para a determinação do Imazaquin em amostras contaminadas no laboratório (spiked) de águas pura (Mili-Q), tratada (SAAE) e não tratada (Ribeirão Feijão), sem que estas sofressem qualquer tipo de separação e pré-tratamentos. O pH das amostras foram corrigidos para o valor de 2,5, sendo este previamente determinado como sendo o mais adequado para a determinação do pesticida. Não houve caracterização físico-química das amostras de água. Como dito anteriormente, as medidas de corrente de pico foram realizadas no

potencial de redução da polianilina, já que a corrente oscila quando se adiciona imazaquin na solução. As Figuras 46, 47 e 48 mostram os voltamogramas cíclicos relativo ao aumento da concentração de imazaquin em diferentes tipos de águas.

Figura 46: Voltamogramas cíclicos (potencial de redução da Pani) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de base esmeraldina (Pani-2) em função do aumento da concentração de imazaquin para água pura (Mili-Q), pH=2,5.

Figura 47: Voltamogramas cíclicos (potencial de redução da Pani) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de base esmeraldina (Pani-2) em função do aumento da concentração de imazaquin para água tratada (SAAE), pH=2,5.

Figura 48: Voltamogramas cíclicos (potencial de redução da Pani) para o eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de base esmeraldina (Pani-2) em função do aumento da concentração de imazaquin para água não tratada (SAAE), pH=2,5.

Após a obtenção da curva analítica para água pura (Mili-Q), foram construídas curvas analíticas para as amostras de águas tratadas e não tratadas. A Figura 49 mostra uma relação entre as curvas analíticas obtidas em águas puras, tratada e não tratada.

Como mostra a Figura 49, observa-se que ocorreu uma diminuição na inclinação das curvas analíticas das águas tratadas e não tratadas com relação a água pura. A partir destas curvas analíticas foi possível calcular os limites de detecção para cada tipo de amostra.

Figura 49: Curvas analíticas para o eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de base esmeraldina (Pani-2) obtidas por voltametria cíclica para diferentes amostras de águas.

Os limites de detecção foram calculados pelo desvio padrão da média aritmética para cada amostra em estudo pela seguinte equação:

$$LD = 3S_b/B$$

Onde:

S_b = desvio padrão do branco (medidas de 10 valores)

B = coeficiente angular da reta de calibração.

Os resultados obtidos das curvas analíticas podem ser vistos na Tabela XI.

Tabela XI: Resultados obtidos das curvas analíticas da Figura 65 para o eletrodo EPC-Pani-2, obtidos por regressão linear das águas pura, tratada e não tratada.

Amostras	Equação da Reta $Y = A + B X$				
Água	A	B	R	S_b	LD (mg/L)
Pura (Mili-Q)	-598,23	-7,10	-0,97	4,05	1,71
Tratada	-712,34	-2,72	-0,99	3,65	4,03
Não Tratada	-534,23	-2,07	-0,99	2,18	3,16

Desta forma, os resultados obtidos na Tabela XI estão em pleno acordo com resultados esperados no que diz respeito aos níveis de interferentes contidos nas amostras de água tratada e água não tratada, vimos que a água pura (Mili-Q) é que teve o menor limite de detecção devido a esta não conter interferentes. A água tratada foi a que obteve o maior limite de detecção, ou seja, menor sensibilidade, isto pode ser explicado devido ao processo de tratamento no qual se adiciona cloro, flúor e alguns agentes floculantes presentes nesta água. A água não tratada obteve um limite de detecção intermediário no que se refere a água pura e a tratada, que pode ser explicado à crescente quantidade de poluentes (substâncias orgânicas) contidas nas amostras naturais. Concluindo, temos que os componentes químicos presentes na água tratada foram os que mais interferiram no limite de detecção do eletrodo (EPC-Pani-2) diminuindo a sua sensibilidade, seguindo da água não tratada e água pura (Mili-Q).

Logo em seguida ao levantamento das curvas analíticas, foram realizados testes de recuperação, no qual utilizou-se o método de adição padrão.

Na determinação voltamétrica do imazaquin, foram adicionados 2 mL de uma solução estoque de imazaquin de $1,922 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (60 mg/L) em uma solução de eletrólito suporte (tampão acetato 0,1 mol/L e pH 2,5) correspondente a 8 mL, perfazendo portanto uma solução de $3,844 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ (12 mg/L) do pesticida. As medidas foram realizadas em triplicata, os resultados se encontram na Tabela XII.

Tabela XII: Resultados para a curva de recuperação para o imazaquin, obtidas para as diferentes amostras de água.

Amostra de Água	Quantidade Adicionada (mol/L)	Quantidade Encontrada (mol/L)	Recuperação Média (%)
Água pura (Mili-Q)	$3,844 \cdot 10^{-5}$	$3,621 \cdot 10^{-5}$	94,20
Água não Tratada	$3,844 \cdot 10^{-5}$	$3,534 \cdot 10^{-5}$	91,93
Água Tratada	$3,844 \cdot 10^{-5}$	$3,341 \cdot 10^{-5}$	86,91

A partir dos resultados da Tabela XII, notou-se então uma diminuição da recuperação com relação a água pura (Mili-Q) e as águas tratadas e não tratadas, isto está relacionado com os níveis de interferentes presente nestas como dito anteriormente, pois estes absorvem na superfície do eletrodo diminuindo a sensibilidade do método. Os resultados mostram-se coerentes, levando-se em conta que se trata de análises de traços, ou seja, qualquer erro experimental poderá interferir nos valores medidos.

4.8 – Estudos Realizados em Microeletrodos Interdigitados

4.8.1 – Fabricação de Filmes por Automontagem (Self-Assembled – SA)

Na Figura 50 são apresentados os espectros de UV-Vis dos filmes de polianilina na sua forma de base esmeraldina (não dopada) (Pani-2), variando-se apenas a concentração da polianilina. Realizou-se este estudo, para verificar o crescimento de filmes de Pani-2, conforme a sua concentração, já que utilizaremos esta para o estudo em microeletrodos interdigitados.

Figura 50: Espectros de absorção UV-Vis para filmes de Pani-2 para 1 camada depositada por automontagem.

Na Figura 50 notamos claramente a presença da banda polarônica da Pani por volta dos 650 nm, o que nos indica o crescimento do filme neste tipo de substrato (quartzo). Notamos também que o material depositado cresce proporcionalmente em função da concentração da Pani depositada, e que em concentração acima de 4 mM (5 mM), ocorre um desvio da banda polarônica de 650 nm para aproximadamente 600 nm o que indica uma pequena desdopagem da Pani devido a maior concentração desta, ou seja, quando depositamos os filmes de 1, 2, 3 e 4 mM, estes interagem com a superfície do substrato de quartzo que está levemente ionizado com cargas positivas devido ao processo de tratamento do vidro ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ – 7:3 – v/v) antes da deposição, ocorrendo um dopagem da Pani para 650 nm, quando adicionamos uma concentração maior (5 mM) há excesso de cargas negativas no meio neutralizando as cargas positivas do substrato e ainda sobrando cargas negativas no meio. Vimos também, que à partir da concentração de 1mM há crescimento do filme, onde notamos

o crescimento da banda polarônica por volta de 650 nm. Para o estudo em microeletrodos interdigitados utilizaremos apenas 1 camada de Pani-2 com concentração de 1 mM (solvente NMP) para o crescimento do filme.

Na Figura 51 são apresentados os espectros de UV-Vis dos filmes de POEA (1×10^{-3} M) em pH 2,5, variando-se apenas o número de camadas depositadas.

Paterno²⁰⁹, realizou estudos de crescimento de filmes de POEA de concentração 1×10^{-3} M em diferentes pHs e constatou o crescimento deste em pHs 2, 3 e 5. Neste estudo, Paterno²⁰⁹ verificou que em pH 2 a quantidade de material adsorvida na superfície do substrato era a menor, crescendo a medida que se aumentava o pH. A banda polarônica se deslocava para maiores ou menores comprimentos de onda, conforme o pH da solução, não havendo mudança na forma do espectro. No nosso estudo (Figura 51), utilizou-se o pH 2,5 devido ao estudo em microeletrodos interdigitados, que foram realizados neste pH.

Figura 51: Espectros de absorção UV-Vis para os filmes de POEA (1×10^{-3} M) em pH 2,5 em várias camadas depositadas por automontagem.

A partir da Figura 51, vimos que há um crescimento do filme a cada camada de POEA depositada. Notamos claramente a presença da banda polarônica da POEA no seu estado dopado por volta de 800 nm. Vimos também que a quantidade de material depositado cresce linearmente em função do número de camadas depositadas, indicando que cada camada depositada contribui com uma quantidade praticamente igual do material para o filme.

Na Figura 52 são apresentados os espectros de UV-Vis dos filmes de POEA/LS (1×10^{-3} M) em pH 2,5, variando-se apenas o número de bicamadas depositadas.

Figura 52: Espectros de absorção UV-Vis para os filmes de POEA/LS (1×10^{-3} M) em pH 2,5 em várias bicamadas depositadas por automontagem.

Na Figura 52, notamos novamente o crescimento do filme, e que cada bicamada corresponde a um par POEA/LS. Notamos também a presença da banda polarônica da POEA por volta de 800 nm. No início da deposição, o substrato exerce um forte efeito sobre a adsorção dos políons, promovendo uma maior dispersão dos pontos, mas após a deposição de cada bicamada este efeito vai diminuindo

significativamente.

Na deposição realizada em microeletrodos interdigitados, utilizamos a deposição de apenas 1 camada ou bicamada de polímero, já que neste estudo de crescimento de filme em quartzo notamos que com apenas 1 camada ou bicamada do polímero há o aparecimento da banda polarônica dos polímeros utilizados, ou seja, há o crescimento do filme.

4.8.2 – Estudo Realizado por Impedância

Na Figura 53, é mostrado um exemplo de aquisição de dados obtido pelo analisador de impedância Solartron SI 1265. Neste caso temos o microeletrodo interdigitado recoberto com uma camada do filme de POEA (conc. 1×10^{-3} M, pH = 2,5 e tempo de deposição = 10 minutos) submerso em soluções de imazaquin (conc. de 0 à 50 mg/L e pH = 2,5/tampão acetato) onde a linha pontilhada nos indica o branco (somente a solução de pH = 2,5, sem o imazaquin) e as demais linhas são referentes as adições de imazaquin no meio. Nas coordenadas x, temos os valores de frequência (Hz), e nas coordenadas y, temos os valores de capacitância-C (Faradays) e Resistência-R (Ohms).

Figura 53: Espectros da variação da capacitância (F) e resistência (Ω) com a frequência (Hz) para o microeletrodo interdigitado recoberto com uma camada de POEA (1 mM, pH 2,5 e 10 minutos de deposição) imerso em diferentes soluções de imazaquin (0 à 50 mg/L), amplitude do sinal = 50 mV e varredura de frequência de 10 à 1.000 Hz.

A partir dos espectros da Figura 53 fixamos uma frequência que em nosso caso foi de 400 Hz, e medimos a capacitância (F) do microeletrodo em cada solução de imazaquin adicionada. A estrutura e os princípios de operação dos microeletrodos interdigitados baseados na técnica de impedância envolve medidas de alterações na permissividade e ou resistividade do filme polimérico depositado sobre o sistema interdigitado. Estas variações são expressas por variações nos valores de resistência e ou capacitância do sistema interdigitado, que podem ser determinadas experimentalmente como demonstrado. Estas alterações são alcançadas quando o sistema é perturbado por um sinal alternado (potencial ac de amplitude variando de 5 a 50 mV) que tem sua frequência de oscilação variando de 100 kHz a 0,01 Hz. Neste

intervalo de frequências é possível caracterizar as diferentes contribuições para a capacidade medida, devido às regiões de interface (dupla camada elétrica) e o filme polimérico. As características de cada sistema são mudadas conforme o filme polimérico ou soluções utilizadas para análises, no nosso caso utilizou-se 4 microeletrodos interdigitados de diferentes tipos de polímeros que são os seguintes:

- Microeletrodo 1: composto de filme de 1 camada de POEA (realizado a partir de solução de POEA 1×10^{-3} M, pH ajustado para 2,5 e 10 minutos de deposição);
- Microeletrodo 2: composto de filme de 1 bicamada de POEA/LS (realizado a partir de soluções de POEA e Lignina Sulfonada – LS, ambas com 1×10^{-3} M, pH ajustado para 2,5 e 10 minutos de deposição para cada camada);
- Microeletrodo 3: composto de filme de 1 camada de POEA+LS (realizado a partir de soluções de POEA e LS, ambas com 1×10^{-3} M, pH ajustado para 2,5 e 10 minutos de deposição);
- Microeletrodo 4: composto de filme de 1 camada de Pani na sua forma de base esmeraldina (realizado a partir de solução de 1×10^{-3} M de Pani no seu estado de base esmeraldina – solvente NMP e 10 minutos de deposição).

Figura 54: Gráficos de capacitância em função da concentração de imazaquin adicionada para os microeletrodos interdigitados com diferentes tipos de filmes poliméricos, sendo a capacitância medida em uma frequência fixa de 400 Hz, pH=2,5.

Na Figura 54, notamos que quando adicionamos quantidades acima de 10 mg/L de imazaquin na solução, vimos que mesmo lavando os microeletrodos extensivamente com água ultra pura MiliQ não se consegue retirar todo imazaquin adsorvido na superfície do filme polimérico, ou seja, o imazaquin se adsorve tão fortemente no filme que torna a medida neste tipo de eletrodo irreversível em concentrações de imazaquin adicionadas acima de 10 mg/L.

Com os dados obtidos pela Figura 54, foram calculados os limites de detecção até a concentração adicionada de imazaquin de 10 mg/L, onde com a lavagem conseguimos retirar todo o imazaquin adsorvido na superfície do filme. Os limites de detecção (LD) foram calculados pelo desvio padrão da média aritmética para cada amostra em estudo, como mostrado anteriormente pelo estudo por voltametria cíclica.

4.8.3 – Aplicação Analítica

As curvas analíticas efetuadas para se determinar o limite de detecção são mostrada na Figura 55.

Figura 55: Curvas analíticas para os microeletrodos interdigitados 1, 2, 3 e 4. Obtidas da Figura 54, com intervalo de concentração de 0 à 10 mg/L de imazaquin.

A partir das curvas analíticas obtidas pela Figura 55, obtivemos então os limites de detecção que estão mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII: Resultados obtidos das curvas analíticas da Figura 55, obtidos por regressão linear.

Equação da Reta $Y = A + B X$					
Microeletrodos	A	B	R	S_b	LD (mg/L)
1	$1,307 \times 10^{-7}$	$-2,395 \times 10^{-9}$	-0,98	$2,577 \times 10^{-9}$	2,788
2	$1,373 \times 10^{-7}$	$-1,468 \times 10^{-9}$	-0,96	$6,884 \times 10^{-9}$	1,407
3	$1,772 \times 10^{-7}$	$-3,345 \times 10^{-9}$	-0,95	$1,676 \times 10^{-9}$	1,504
4	$1,895 \times 10^{-7}$	$-3,420 \times 10^{-9}$	-0,98	$2,247 \times 10^{-9}$	1,971

A partir da Figura 56 que nos mostra um gráfico de barras, temos uma melhor visualização dos limites de detecção para cada microeletrodo.

Figura 56: Gráfico de barras para comparação entre os limites de detecção (LD) e os microeletrodos 1, 2, 3 e 4. Obtidos da Tabela XIII.

Como está mostrado na Figura 56, os microeletrodos 2 e 3 foram os que tiveram os melhores limites de detecção, seguidos do microeletrodo 4 e o que obteve o pior limite de detecção foi o microeletrodo 1. Isto está relacionado com a estrutura molecular de cada filme, no caso do microeletrodos 2 e 3, os grupos químicos contidos na POEA ($-NH=$) estão ligados com a LS por pelo menos dois tipos de interações: i)

atração eletrostática que envolve a interação entre os grupos ionizados dos políons e substrato; ii) interação por ligações de hidrogênio, que pode ocorrer tanto para POEA dopada, quanto para a desdopada, entre os grupos $-NH=$ da POEA e os grupos HSO_3^- da LS. Estes grupos que estão contidos tanto na POEA, quanto na LS, ligam-se mais fortemente ao imazaquin e devido a isto os microeletrodos 2 e 3 foram os que obtiveram os melhores limites de detecção. No caso do microeletrodo 1, que teve o pior limite de detecção, vimos que a POEA sozinha não interage tão fortemente com o imazaquin, devido a esta interagir somente os grupos $-NH=$ com o imazaquin, já que o grupo substituinte $-OC_2H_5$ (etoxila) presente na POEA, não participa da interação entre pesticida e polímero.

5 – CONCLUSÕES

A lignina fórmica (LF) apresentou uma maior absorbância na sua referida região (280 nm), isto indica que esta amostra foi a mais solúvel (de 16,98 à 30,41 %) entre os adsorventes estudados. Os demais adsorventes lignina fórmica reticulada (LFRT), polianilina protonada (Pani-1) e polianilina desprotonada (Pani-2), não apresentaram absorbâncias significativamente altas na região de 280 nm, indicando assim uma solubilidade muito pequena ($< 1\%$).

Aplicando-se a equação de Langmuir aos resultados obtidos do equilíbrio de adsorção tanto para agitação ocasional quanto para agitação contínua, foi possível calcular a intensidade máxima de adsorção (K) e a capacidade máxima de adsorção (n^S) para o sistema. Em alguns meios estudados observou-se um bom ajuste ao Modelo de Langmuir (adsorção de imazaquin em Pani-1, adsorção de imazaquin em Pani-2 e adsorção de imazaquin em LFRT). As adsorções de atrazina em LFRT, atrazina em Pani-1 e atrazina em Pani-2, não tiveram um bom ajuste ao Modelo de Langmuir. O sistema com maior capacidade de adsorção (n^S) foi o imazaquin em LFRT e o sistema com maior intensidade de adsorção (K) foi imazaquin em Pani-1 tanto para

uma agitação ocasional quanto para agitação contínua. Ao aplicarmos a Modelo de Freundlich, vimos que, o pesticida que melhor se adaptou ao Modelo foi o imazaquin, ou seja, ou seja, quando na aplicação do Modelo, os valores de R para este herbicida tenderam muito próximos da unidade (próximos de 1), indicando assim, uma maior adaptação ao Modelo de Freundlich. Com exceção ao sistema atrazina em Pani-1, os valores do índice de intensidade de adsorção ($1/n$) foram maiores para o sistema de adsorção de imazaquin em Pani-2 e os valores do índice de capacidade de adsorção (K_F) foram maiores para o sistema de adsorção de imazaquin em Pani-1, tanto para agitação ocasional, como para agitação contínua.

Observou-se uma velocidade maior de adsorção para os meios: imazaquin em Pani-2, imazaquin em Pani-1 e atrazina em LFRT, e uma menor velocidade de adsorção para os meios: imazaquin em LFRT, atrazina em Pani-2 e atrazina em Pani-1 tanto para uma agitação ocasional quanto para uma agitação contínua. Quando incluiu-se o parâmetro agitação houve um aumento significativo na adsorção de imazaquin e atrazina para todos os adsorventes.

O pH influenciou significativamente a adsorção sendo o sistema que apresentou uma maior adsorção foi o imazaquin em Pani-2 num pH igual a 2,5. A adsorção de imazaquin em Pani-1 é maior no pH 7,8. Nos outros sistemas (imazaquin em LFRT, atrazina em LFRT, atrazina em Pani-1 e atrazina em Pani-2) o pH não influenciou significativamente a adsorção.

Para os sistemas: Imazaquin em Pani-2 (pH 2,5), atrazina em Pani-2 (pH 7,8), imazaquin em Pani-1 (pH 7,8) e atrazina em LFRT (pH 2,5), notou-se que houve uma saturação na superfície do polímero a partir das 16 horas de adsorção.

Através dos espectros de Raman e as medidas de condutividade notou-se que independente do pH em que se trabalha na adsorção, a dopagem da Pani não é

influenciada devido ao excesso de Pani na solução e verificou-se poucas mudanças nos espectro com ou sem herbicida.

No estudo referente a interação entre a POEA e os pesticidas em meio aquoso, notou-se que em um pH intermediário (pH 5,0) tanto para o imazaquin quanto para a atrazina, ao adicionarmos quantidades equivalentes de ambos na solução polimérica de POEA, notou-se uma mudança do nível de dopagem da POEA quando adicionou-se 8×10^{-5} M de atrazina e 2×10^{-5} M de imazaquin, ou seja, o imazaquin influenciou mais na dopagem da POEA.

No estudo referente a quantidade de polímero na pasta verificou-se que o eletrodo que continha 5% de polímero na pasta (Pani-2) foi o mais apropriado para os estudos eletroquímicos, e a partir disto utilizou-se esta quantidade de polímero para os experimentos. Nos estudos eletroquímicos realizados por voltametria cíclica referente ao eletrólito suporte sobre os eletrodos (EPC e EPC-Pani-2) notou-se que quando adicionou-se o polímero (Pani-2) à pasta, houve um crescimento nas correntes tanto anódicas como catódicas em relação as do EPC.

O pH influi fortemente na forma dos voltamogramas, ou seja, a Pani e seus derivados apresentaram atividade eletroquímica fortemente dependente do pH. Quando utilizou-se o EPC no estudo do pH, viu-se que não havia mudança de picos bem definidas, ao contrário do que aconteceu quando utilizou-se o eletrodo de EPC-Pani-2, no qual foi observados claramente um pico de oxidação referente ao polímero. As curvas analíticas e os limites de detecção obtidas nestes eletrodos se mostraram bem coerentes, o melhor limite de detecção foi para o eletrodo EPC-Pani-2 em pH = 2,5 (1,704 mg/L) e o pior limite de detecção foi para o eletrodo EPC em pH = 2,5 (5,562 mg/L). A aplicação analítica do eletrodo (EPC-Pani-2) em amostras de água ultra pura MiliQ, água não tratada e água tratada, foi de grande valia ao fato de mostrar como o

eletrodo se comporta em amostras reais indicando assim o efeito de interferentes no meio. Nos testes de recuperação o eletrodo apresentou uma boa recuperação do imazaquin adicionado, sendo este menos eficiente para as amostras com maior nível de interferentes.

No estudo de crescimento dos filmes poliméricos em substratos de quartzo, vimos que todos os filmes (POEA, POEA/LS, POEA+LS e Pani-2) cresceram a partir de 1 camada ou bicamada depositada na concentração de 1 mM. E a partir deste estudo utilizou-se apenas uma camada ou bicamada de recobrimento nos microeletrodos interdigitados.

No estudo sobre os microeletrodos interdigitados observou-se uma saturação na superfície dos microeletrodos quando se adicionava quantidades acima de 10 mg/L de imazaquin na solução, sendo que, mesmo lavando intensivamente o microeletrodo com água ultra pura MiliQ o imazaquin não desorvia da superfície dos filmes. Quanto a aplicação analítica destes microeletrodos foi realizada com concentrações que variaram de 0 até 10 mg/L de imazaquin na solução, sendo os limites de detecção relativamente baixos que estão na seguinte ordem de sensibilidade: microeletrodo 2 > microeletrodo 3 > microeletrodo 4 > microeletrodo 1. Em uma comparação entre as técnicas de voltametria cíclica e impedância, vimos que o microeletrodo 4 (composto com filme de Pani-2) foi um pouco menos sensível que o eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de Pani-2 (EPC-Pani-2), tendo 1,971 e 1,710 de limite de detecção respectivamente. Ainda com relação ao limite de detecção, vimos que estes limites estão relacionados com a estrutura molecular de cada filme, ou seja, a composição molecular está intimamente ligada a adsorção do imazaquin na superfície do filme polimérico.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNITED NATIONS INDUSTRIAL ORGANIZATION; *Formulation of Pesticides in Developing Countries.*, Vienna, Unites Nations, p.1-12, 1983.
- [2] LOOS, M. A., *Phenoxialkanoic Acids*. In: P. C. Kearney, D. D. Kaufmann, eds. *Herbicides – Chemistry, Degradation and Modes of Action*. New York, Marcel Decker, 1975.
- [3] BARRAUD, A.; *Vaccum*, 41 (7-9), 1624, 1990.
- [4] MACDIARMID, A.G., "Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? *Synth. Met.*, v.84, p.27-34, 1997.
- [5] WESSLING, B., "Dispersion as the key to processing conductive polymers". In: SKOTHEIM, T.A. et. al. *Handbook of conducting polymers*. 2^a ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1998, cap. 19.
- [6] IKKALA, O.; PIETILA, L.O.; AHJOPALO, L.; OSTERHOLM, H.; PASSINIEMI, P.J., "On the molecular recognition and associations between eletrically conducting polyaniline and solvents. *J. Chem. Phys.*, v.103, n.22, p. 9855-9863, 1995.
- [7] MACDIARMID, A.G.; YANG, L.S.; HANG, W.S.; HUMPHREY, B.D. "Polyaniline: electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synth. Met.*, v.18, p. 393, 1987.
- [8] HOROWITZ, G. *Adv. Mater.*, 2, p. 287, 1990.

- [9] PALOHEIMO, J.; KUIVALAINEN, P.; STUBB, H.; VUORIMAA, E.; YLILAHTI, P.
"Molecular field effect transistors using conducting polymer LB films". Appl. Phys. Lett., v.56, n.12, p. 1157-1159, 1990.
- [10] WATANABE, A.; MORI, K.; IWASAKI, Y.; NAKAMURA, Y.; NIIZUMA, S.
"Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. Macromolecules, v.20, p. 1793-1796, 1987.
- [11] GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G.G.; MATSUE, T. "Chemical and biological sensors based on electrically conducting polymers. In: SKOTHEIM, T.A. et.al. Handbook of Conducting Polymers. 2a ed. Nova iorque: Marcel Dekker, 1998, cap. 34, p. 963-991.
- [12] ZIPPERLING KESSLER & Co. URL: <http://www.zipperling.de/> Consultado em 15/11/99.
- [13] ABTECH ADVANCED BIOSENSOR TECHNOLOGY. <http://www.abtechsci.com> Consultado em 15/11/99.
- [14] ROTH, S.; GRAUPNER, W. "Conductive polymers: evaluation of industrial applications. Synth Met., v.55-57, p. 3623-3631, 1993.
- [15] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GRAU, S.C.; MACDIARMID, A.G.; Phys. Ver. Lett. 1977, 39, 1998.
- [16] KANER, R.B.; MACDIARMID, A.G.; Scient. Am. 1988, 60, Feb.
- [17] OKABAYASHI, K.; GOTO, F.; ABE, K.; YOSHIDA, T.; Synth. Met. 1987, 18, 365.
- [18] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; "Proceedings of the First Conference on Frontiers of Polymer Research", India: 1991, Jan.
- [19] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; MACDIARMID, A.G.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 1986, 82, 2385.
- [20] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; MACDIARMID, A.G. "Polyaniline, a novel conducting polymer, J. Chem. Soc. Faraday Trans., v.01, n.82, p. 2385-2400, 1986.
- [21] WNEK, G.E. "A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline. Synth. Met., v.15, p. 213-218, 1986.
- [22] ROTH, S.; GRAUPNER, W.; Synth. Met. 1993, 55-57, 3623.
- [23] NESTE CHEMICALS; Neste-Uniax new technology development., Porvoo, Finland, Catálogo.

- [24] UNIAX CORPORATION; UNIAX Polymers ConductTM, Santa Bárbara. Catálogo.
- [25] GUSTAFSSON, G.; CAO, Y.; TREACY, G.M.; KLAVETTER, F.; COLANERI, N.; HEEGER, A.J.; *Nature*, 1992, 357, 477.
- [26] ADAMS, P.N.; LAUGHLIN, P.J.; MONKMAN, A.P.; *Solid State Comm.* 1994, 91, 875.
- [27] FURUKAWA, Y.; HARA, T.; HYODO, Y. and HARADA, I., *Synth. Met.*, 16, 189, 1996.
- [28] VARSÁNYI, G., "Vibrational Spectra of Benzene Derivatives", *Academic Press*, 1969.
- [29] BARTONEK, M.; SARICIFTCI, N.S. and KUSMANY, H., *Synth. Met.*, 36, 83, 1990.
- [30] DHAWAN, S.K.; TRIVEDI, D.C. "Poly(o-phenetidine) – a soluble conducting polymer: syntheses, characterization and its uses. *Synth Met.*; v.60, p. 67-71, 1993.
- [31] SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. "Lignins – Ocurrance, Formation, Structure and reactions". New York, John Wiley & Sons, 1971.
- [32] CHABAUD, B.; SUNDHOLM, F.; SUNDHOLM, G. "Anodic oxidation of some phenols related to lignin – II. Oxidation of isoeugenol methylether and 4-propylveratrole in acetonitrile". *Electrochim. Acta*, v.23, p. 659-667, 1978.
- [33] SMIRNOV, V.A.; KOVALENKO, E.I. "Electrochemical oxidation and modification of lignin". *Élektrokimiya*, v.28, n.4, p. 600-614, 1992.
- [34] NEWMAN, J.F.; "Pesticides. In: *Pesticides application methods*"; Logman & Technical; Singapure, cap.1, 1-16, 1979.
- [35] FERRER, A. & CABRAL, R. ; "Toxic epidemics caused by alimentary exposure to pesticides: a review; *Food Additives and Contaminants*", 8(6): 755-776, 1991.
- [36] RITTER, W.F.; "Pesticide contamination of ground water in United States: a review. *Journal of Environmental Science Health*", B25(1): 1-29, 1990.
- [37] VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A. e CRESTANA, S. "Método Eletroquímico para a Determinação Analítica do Herbicida Atrazina; Congresso Iberoamericano de Eletroquímica; Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica". p. 527-529, 1991.

- [38] RUPP, E.B.; ZUMAN, P.; "Polarographic Determination of Some Pesticides. Application to a Study of Their Adsorption on Lignin". J. Agric. Food Chem., 40, 2016-2021, 1992.
- [39] PRIVMAN, M.; RUPP, E.B. and ZUMAN, P. "Hexazinone: Polarographic Reduction and Adsorption on Lignin". J. Agric. Food Chem. 42, 2946-2952, 1994.
- [40] GYSYN, H. "International challenges in weed science". Weed Science, 22(5): p. 523-7, 1974.
- [41] ESSER, H. O.; DUPUIS, G.; EBERT, E.; MARCO, G.; VOGEL, C. S-triazines. In: KEANEY, P.C. & KAUFMAN, D.D. ed. Herbicides. New York, Marcel Decker, 1975.
- [42] KLINGMAN, G.C.; ASHTON, F.M.; NOORDHOFF, L.J. Weed Science: principles and practices. New York, J. Wiley, 1982.
- [43] MELI, G.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; BENFENATI, E.; AIROLDI, L. "Metabolic profile of atrazine and N-nitrosoatrazine in rat urine". Bulletin of Environmental Contaminants and Toxicology, 48(5), p. 701-8, 1992.
- [44] WILSON, M.P.; SAVAGE, E.P.; ADRIAN, D.D.; AARONSON, M.J.; KEEFE, T.J.; HAMAR, D.H.; TESSARI, J.T. "Groundwater transport of the herbicide atrazine, Weld County, Colorado". Bulletin of the Environmental Contamination and Toxicology, 39:, p. 807-14, 1987.
- [45] JAVARONI, R.C.A.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O. "Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar". Química Nova, v.22, n.1, p. 58-64, 1999.
- [46] GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. "Surface and subsurface transport of atrazine and alchlor from a Brookston clay loan under continuous corn production". Archives of Environmental Contamination and Technology, 23(2). p. 240-5, 1992.
- [47] PLUST, S.J.; LOEH, J.R.; FEHER, F.J.; BENEDICT, J.H.; HERBRANDSON, H.F. "Kinetics and mechanism of hydrolysis of chloro-1,3,5-triazines: atrazine". J. Org. Chem., 46. p. 3661-5, 1991.
- [48] DILLON, A.P. "Pesticide Disposal And Detoxification: process and techniques". New Jersey, Noyes Data, 1188p, 1981.

- [49] MORAES, M., "Estudos Eletroanalíticos (Polarografia) do Herbicida Imazaquin em Águas". Relatório de estágio realizado na EMBRAPA-CNPDIA. 1-2, 1998.
- [50] GREGG, S.J. and SING, K.S.W. "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press, London, p. 371, 1967.
- [51] SHAW, D.J. "Introdução à Química de Colóides e de Superfícies", Edgard Blucher, São Paulo, p. 98-99, 1975.
- [52] PARFITT, G.D. and ROCHESTER, C.H. "Adsorption from solution at the solid/liquid interface". Academic Press, London, p. 3-44, 1983.
- [53] ADAMSON, A.J., "Physical Chemistry of Surface", John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [54] KINNIBURGH, D.G. "Environ. Sci. Technol.", 20, p. 895, 1986.
- [55] DELGADO, R. A.G.; COTORUELO, M.; RODRIGUEZ, J.J. "Anal. Quim.", 88, p. 479, 1992.
- [56] CASTELLAN, G.W. "Físico-Química", Fundo Educativo Interamericano S.A. , Cap. 18, p. 453-454, 1976.
- [57] GOULD, P.P. and GROFF, K.A. "Ozone Sci. Eng.", 9, p. 153, 1987.
- [58] GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. H.; SMITH, D. "Studies in adsorption. Part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids". J. Chem. Soc., 3: 3973-93, 1960.
- [59] LAMBERT, S. M. "Functional relationship between sorption in soil and chemical structure". J. Agric. Food Chem., 15(4): 572-6, 1967.
- [60] WEBER, J. B. & MILLER, C. T. "Organic chemical movement over and through soil". In: SAWHNEY, B. L.; BROWN, K., ed. Reaction and movement of organic chemicals in soil. Madison, SSSA, 1991. (SSSA Special Publication, 22). Cap. 12, p. 305-34.
- [61] ULMAN, A., "An introduction to ultrathin films: Langmuir-Blodgett to self-assembly". 1^a ed. Boston: Academic Press, p. 440, 1991.
- [62] Tópicos Especiais em Filmes Orgânicos. *Adv. Mater.*, v.3, p.3-180, 1991.
- [63] LANGMUIR, I., "The constitution and fundamental properties of solids and liquids". *J. Am. Chem. Soc.*, v.39, p. 1848-1906, 1917.

- [64] BLOGETT, K.B., "Films built depositing successive monomolecular layers on a solid surface". *J. Am. Chem. Soc.*, v.57, p. 1007-1022, 1935.
- [65] DECHER, G.; HONG, J.D., "Buildup of ultrathin multilayer films by self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and actionic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces". *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.95, n.11, p. 1430-1434, 1991.
- [66] LOWACK, C. A., "Molecular mechanisms controlling the self-assembly process of polyelectrolyte multilayers". *Macromolecules*, v.31, p. 823-833, 1998.
- [67] MAOZ, R.; NETZER, L.; GUN, J.; SAGIV, J., *J. de Chim Phys.*, v.83, p.1059, 1988.
- [68] MATTOSO, L.H.C.; ZUCOLOTTO, V. ; PATERNO, L.G.; VANGRITHUIJSEN, R. ; FERREIRA, M. ; CAMPANA-FILHO, S.P. ; OLIVEIRA-JUNIOR, O.N., "Self-assembly films of polyacids and doped poly(o-alcoxyanilines)". *Synth. Met.*, v.71, p.2037-2038, 1995.
- [69] CHEUNG, J.H.; FOU, A.; FERREIRA, M.; RUBNER, M.F., "Molecular self-assembly of conducting polymers: a new layer-by-layer thin film deposition process. *Pol. Preprints*, v.34, p.757, 1993.
- [70] GARNIER, F.; YASSAR, A.; HAJLAOUI, R.; HOROWITZ, G.; DELOFFRE, F.; SERVET, B.; RIES, S.; ALNOT P., "Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated tiophene oligomers". *J. Am. Chem. Soc.*, v.115, p.8716-8721, 1993.
- [71] FOU, A.C.; ELLIS, D.; FERREIRA, M.; RUBNER, M.F., "Layer-by-layer molecular self-assembly of conducting polyner heterostructures". *Pol. Preprints*, v.35, p.221, 1994.
- [72] ONODA, M.; YOSHINO, K., "Fabrication of self-assembly multilayer heterostructure of poly(p-phenylene vinylene) and its use for na electroluminescent diode". *J. Appl. Phys.*, v.78, n.7, p.4456-4462, 1995.
- [73] CHEUNG, J.H.; PUNKKA, E.; RIKUKAWA, M.; ROSNER, R.B.; ROYAPPA, A.T.; RUBNER, M.F., "New development in the Langmuir-Blodgett manipulation of electroative polymers". *Thin Solid Films*, v.210/211, p.246-249, 1992.
- [74] RUBNER, M.F.; SKOTHEIM, T.A., *Conjugate Polymers*, Kluwer Academic Publishers en the Netherlands, p. 363, 1991.

- [75] FERREIRA, M.; CHEUNG, J.H.; RUBNER, M.F., "Molecular self-assembly of conjugated polyions: a new process of fabricating multilayer thin film heterostructures". *Thin Solid Films*, v.244, p.806-809, 1994.
- [76] FERREIRA, M., "Filmes poliméricos ultra-finos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e Automontagem (SA) . São Carlos, 1994. p. 135 Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [77] BRETT, A.M.O. & BRETT, C.M.A., "Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações". Oxford University Press, Coimbra-Portugal, p.02, 1996.
- [78] MELO, H. C., "Sobre a aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados para determinação de paracetamol, cafeína, L-dopa, carbidopa e ácido L-ascórbico empregando técnicas voltamétricas". São Carlos, 2001. p. 57-60 Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [79] NOEL, M. and VASU, K.I., "Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry". Aspect Publications, London, 1990.
- [80] ADAMS, R.N., "Carbon paste electrodes". *Analytical Chemistry*, v.30, p.1576, 1958.
- [81] KINGSLEY, E.D.; CURRAN, D.J., "Some observations on carbon paste electrodes in AC voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v.206, p.385-390, 1988.
- [82] SVANCARA, I.; VYTRAS, K., "Voltammetry with carbon paste electrodes containing membrane plasticizers used for PVC-based ion-selective electrodes". *Analytica Chimica Acta*, v.273, n.1-2, p.195-204, 1993.
- [83] OLSON, C.; ADAMS, R.N., "Carbon paste electrodes application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry". *Analytica Chimica Acta*, v.29, p.358-363, 1963.
- [84] KATCHER, K.; KAUFFMANN, J.M.; WANG, J.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; NEUHOLD, C.; YANG, Z., "Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis". *Eletroanalysis*, v.7, n.1, p.5-22, 1995.
- [85] FAULKNER, L.R. , *Electrochim. Acta.*, 34, n,12, 1699, 1989.

- [86] AGRAZ, R.; SEVILLA, M.T.; HERNANDEZ, L., "Chemically modified electrode for the simultaneous determination of trace metals and speciation analysis". *Analytica Chimica Acta*, v.273, n.1-2, p. 205-212, 1993.
- [87] DIEWALD, W.; KALCHER, K.; NEUHOLD, C.; CAI, X.; MAGEE, R.J., "Voltammetric behaviour of thallium (III) on carbon paste electrodes chemically modified with na anion exchanger". *Analytica Chimica Acta*, v.273, n.1-2, p.237-244, 1993.
- [88] BARD, A.J. and FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, cap.9, p.316-369, 1980.
- [89] MACDONALD, J.R., *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley, New York, 1987.
- [90] SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Horwood, Chichester, cap.8, p.251-282, 1985.
- [91] MACDONALD, D.D., *Transient Techniques in Electrochemistry*. Plenum, New York, cap.7, p.229-272, 1977.
- [92] MUSIANI, M.M., *Electrochim. Acta*, v.35, p.1665, 1990.
- [93] VADGAMA, P. and WARRINER, K., *Sensor Employing Impedance Measurements*, Patente (Word Intellectual Property Organization), WO 98/19153, 1996.
- [94] DOLJAK, F.A., *IEEE, Transactions on Components, Hybrids and Manufact. Techn.*, v.CHMT-4, p.372, 1981.
- [95] BUCHE, F., *J. Appl. Phys.*, v.44, n.1, 1973.
- [96] HU, K.A.; MOFFAT, D.; RUNT, J.; SAFARI, A. and NEWNHAM, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, v.70, n.8, p.583, 1987.
- [97] XU, D.; XU, X. and ZOU, Sh., *Rev. Sci. Instrum.*, v.63, n.1, p.202, 1992.
- [98] SESSLER, G.M., *Sensor and Actuators A*, v.25-27, p.323, 1991.
- [99] YIQUAN, Y. and BINWEN, S., *Sensors and Actuators A*, v.35, p.231, 1993.
- [100] AMP Corporation, Piezo Film Sensor Division: Dados do Produto PIR 180-100.
- [101] MADER, G. and MEIXNER, H., *Sensors and Actuators A*, v.21-23, p.503, 1990.
- [102] SHU-DUO, W., *Sensors and Actuators A*, v.21-23, p.883, 1990.
- [103] SCHÖPF, H.; RUPPEL, W. and WÜRFEL, P., *Sensors and Actuators A*, v.25-27, p.401, 1991.
- [104] LUCAS, Ch., *Sensors and Actuators A*, v.25-27, p.147, 1991.

- [105] DENTON, D.D.; SENTURIA, S.D.; ANALICK, E.S. and SCHNEIDER, D., Fundamentals Issues in the Design of Polymeric Capacitive Moisture Sensors, Digest of Tech. Papers, 3rd. Intt. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '85), Philadelphia, PA, p.202, 1985.
- [106] GLEN, M.C. and SCHUETZ, I.A., *An IC Compatible Polymer Humidity Sensor*, Digest of Tech. Papers, 3rd. Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '85), Philadelphia, PA, p.217, 1985.
- [107] SCHUBERT, P.J. and NEVIN, J.H., *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. Ed-32, n.7, 1985.
- [108] BOLTSHAUSER, T.; CHARDRAN, L.; BALTES, H.; BOSE, F. and STEINER, D., *Sensors and Actuators B*, v.8, p.161, 1991.
- [109] DELAPIERRE, G.; GRANGE, H.; CHAMBAZ, B. and DESTANNES, L., *Sensors and Actuators*, v.4, p.97, 1983.
- [110] HIJIKIGAWA, X.M.; MIYOSHI, S.; SUGIHARA, T. and JINDA, A., *Sensors and Actuators*, v.4, p.307, 1983.
- [111] FURLANI, A.; LUCCI, G.; RUSSO, M.; BEARZOTTI, A. and D'AMICO, A., *Sensors and Actuators B*, v.7, p.447, 1992.
- [112] BEARZOTTI, A.; D'AMICO, A.; FURLANI, A.; LUCCI, G. and RUSSO, M., *Sensors and Actuators B*, v.7, p.451, 1992.
- [113] KUWANO, J.; MARUYAMA, H.; KATO, M. and ITO, M., *Denki Kagaku*, v.55, n.3, p.267, 1987.
- [114] KRUTOVETSEY, S.A.; SOROKIN, S.I.; ZORIN, A.V.; LETUCHY, Ya. A. and ANATOVA, D.Yu., *Sensors and Actuators B*, v.7, p.492, 1992.
- [115] CHRISTENSEN, W.H.; SINHA, D.N. and AGNEW, S.F., *Sensors and Actuators B*, v.10, p.149, 1993.
- [116] BIDAN, G., *Sensors and Actuators B*, v.6, p.45, 1992.
- [117] HAUG, M.; SCHIERBAUM, K.-D.; ENDRES, H.-E.; DROST, S. and GÖPEL, W., *Sensors and Actuators A*, v.32, p.326, 1992.
- [118] HERMANS, E.C.M., *Sensors and Actuators*, v.5, p.181, 1984.
- [119] BALNC, J.P.; BLASQUEZ, G.; GERMAIN, I.P.; LARBI, A.; MALEYSSON, C. and ROBERT, H., *Sensors and Actuators*, v.14, p.143, 1988.
- [120] HAUG, M.; SCHIERBAUM, K.-D.; GAUGLITZ, G. and GÖPEL, W., *Sensors and Actuators B*, v.11, p.383, 1993.

- [121] AMATI, D.; ARN, D.; BLOM, N.; EHRAT, M.; SAUNOIS, J. and WIDMER, H.M., *Sensors and Actuators B*, p.587, 1992.
- [122] WENZEL, S.W. and WHITE, R.M., *Sensors and Actuators A*, v.21-23, p.700, 1990.
- [123] BLOCK, R.; FICKLER, G.; LINDNER, G.; MÜLLER, H. and WOHNHAS, M., *Sensors and Actuators B*, v.7, p.596, 1992.
- [124] SMITH, M.D.; GENSHAW, M.A. and GREYSON, J., *Anal. Chem*, v.45, p.1782, 1973.
- [125] SHINOHARA, H.; CHIBA, T. and AIZAWA, M., *Sensors and Actuators*, v.9, n.13, p.79, 1988.
- [126] SCHUHMANN, W.; LAMMERT, R.; UHE, B. and SCHMIDT, H.-L., *Sensors and Actuators B*, v.1, p.537, 1990.
- [127] KATSUBE, T.; KATOH, M.; MAEKAWA, H.; HARA, M.; YAMAGUCHI, S.; UCHIDA, N. and SHIMOMURA, T., *Sensors and Actuators B*, v.1, p.504, 1990.
- [128] HÄMMERLE, M.; SCHULMANN, W. and SCHMIDT, H.-L., *Sensors and Actuators B*, v.6, p.106, 1992.
- [129] SADAOKA, Y.; SAKAI, Y. and AKIYAMA, H., *J. Mat. Sci.*, v.21, p.235, 1986.
- [130] SAKAI, Y.; SADAOKA, Y. and FUKUMOTO, H., *Sensors and Actuators*, v.13, p.243, 1988.
- [131] SAKAI, Y.; SADAOKA, Y., MATSUGUCHI, M.; MORIGA, N. and SHIMADA, M., *Sensors and Actuators*, v.16, p.359, 1986.
- [132] JOSOWICZ, M. and JANATA, J., *Anal. Chem*, v.58, p.514, 1986.
- [133] VAN DEN BERG; KOUELKA, M.; VAN DEN SCHOOT, B.H.; VERNEY-NORBERG, E.; KREBS, Ph.; GRISEL, A. and ROOJI, N.F., *An On-Wafer Fabricated Free-Chlorine Sensor*, Proc. Conf. Solid State Sensors and Actuators (Transducers '91), San Francisco, CA, p.223, 1991.
- [134] VAN DEN BERG; GRISEL, A.; KOUELKA, M. and VAN DEN SCHOOT, B.H., *Sensors and Actuators B*, v.6, p.71, 1991.
- [135] TOKO, K.; MATSUNO, T.; YAMAFUJI, K.; HAYASHI, K.; IKEZAKI, H.; SATO, K., TOUKUBO, R. and KAWARAI, S., *Biosensors & Bioelectronics*, v.9, p.359, 1994.
- [136] TOKO, K., *Electroanalysis*, v.10, n.10, p.657, 1998.

- [137] GUADARRAMA, A.; FERNÁNDEZ, J.A.; IÑIGUEZ, M.; SOUTO, J. and SAJA, J.A., *Analytica Chimica Acta*, v.411, p.193, 2000.
- [138] BALDACCI, S.; MATSUNO, T.; TOKO, K.; STELLA, R. and DE ROSSI, D., *Sensors and Materials*, v.10, n.3, p.185, 1998.
- [139] DI NATALE, C.; PAOLESSE, R.; MOCAGNANO, A.; MANTINI, A. and D'AMICO, A.; UBIGLI, M.; LEGIN, A.; LVOVA, L.; RUDNITSKAYA, A. and VLASOV, Y., *Sensors and Actuators B*, v.69, p.342, 2000.
- [140] LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A.; VLASOV, Y.; DI NATALE, C.; MAZZONE, E. and D'AMICO, A., *Electroanalysis*, v.11, p.814, 1999.
- [141] TOKO, K., *Measurement. Sci. Technol*, v.9, p.1919, 1998.
- [142] TOKO, K., *Sensors and Actuators B*, v.64, p.205, 2000.
- [143] RONG, L.; PING, W. and WENLEI, H., *Sensors and Actuators B*, v.66, p.246, 2000.
- [144] WINQUIST, F.; LUNDSTRÖN, I. and WIDE, P., *Sensors and Actuators B*, v.58, p.512, 1999.
- [145] VLASOV, Y.; LEGIN, A.V.; RUDNITSKAYA, A.M.; D'AMICO, A. and DI NATALE, C., *Sensors and Actuators B*, v.65, p.235, 2000.
- [146] FUKUNAGA, T.; TOKO, K.; MORI, S.; NAKABAYASHI, Y. and KANDA, M., *Sensors and Materials*, v.8, n.1, p.47, 1996.
- [147] DI NATALE, C.; PAOLESSE, R.; MACAGNANO, A.; MANTINI, A.; D'AMICO, A.; LEGIN, A.V.; LVOVA, L.; RUDNITSKAYA, A. and VLASOV, Y., *Sensors and Actuators B*, v.64, p.15, 2000.
- [148] ANNOR-FREMPONG, I.E.; NUTE, G.R.; WOOD, J.D.; WHITTINGTON, F.W. and WEST, A., *Meat Science*, v.50, p.139, 1998.
- [149] SAKAI, H.; LIYAMA, S. and TOKO, K., *Sensors and Actuators B*, v.66, p.251, 2000.
- [150] LEGIN, A.V.; RUDNITSKAYA, A.M.; VLASOV, Yu.G.; DI NATALE, C. and D'AMICO, A., *Sensors and Actuators B*, v.58, p.464, 1999.
- [151] LEGIN, A.V.; RUDNITSKAYA, A.; VLASOV, Yu.; DI NATALE, C.; MAZZONE, E. and D'AMICO, A., *Sensors and Actuators B*, v.65, p.232, 2000.
- [152] LIYAMA, S.; NARISHIGE, M. and KIKKAWA, Y., *Sensors and Materials*, v.11, n.7, p.393, 1999.
- [153] EZAKI, S. and KUNIHIRO, H., *Sensors and Materials*, v.11, n.8, p.447, 1999.

- [154] NOGAMORI, T.; TOKO, K.; KIKKAWA, Y.; WATANABE, T. and ENDOU, K., *Sensors and Materials*, v.11, n.8, p.469, 1999.
- [155] LIYAMA, S.; YAHIRO, M. and TOKO, K., *Sensors and Actuators B*, v.66, p.205, 2000.
- [156] TOKO, K., *Measurement. Sci. Technol*, v.9, p.1919, 1998.
- [157] TOKO, K., *Sensors and Actuators B*, v.64, p.205, 2000.
- [158] DI NATALE, C.; PAOLESSE, R.; MACAGNANO, A.; MANTINI, A.; D'AMICO, A.; LEGIN, A.; LVOVA, L.; RUDNITSKAYA, A. and VLASOV, Y., *Sensors and Actuators B*, v.64, p.15, 2000.
- [159] MEIJERINK, M.G.H.; STRIKE, D.J.; DE ROOIJ, N.F. and KOUDELKA-HEP, M., *Sensors and Actuators B*, v. 68, p.331, 2000.
- [160] MUSIO, F. and FERREIRA, M.C., *Sensors and Actuators B*, v.41, p.97, 1997.
- [161] RELLA, R.; SICILIANO, P.; QUARANTA, F.; PRIMO, T.; VALLI, L.; SCHENETTI, L.; MUCCI, A. and LAROSI, D., *Sensors and Actuators B*, v.68, p.203, 2000.
- [162] SINGH, S.; HINES, E.L. and GARDNER, J.W., *Sensors and Actuators B*, v.30, p.185, 1996.
- [163] STELLA, R.; BARISCI, J.N.; SERRA, G.; WALLACE, G.G. and DE ROSSI, D., *Sensors and Actuators B*, v.63, p.1, 2000; (b) H. Hong, C.H. Kwon, S. Kim, D.H. Yun, K. Lee e Y.K. Sung, *Sensors and Actuators B*, v.66, p.49, 2000.
- [164] KALVODA, R.; *Electroanalytical Methods in Chemical and Environmental Analysis*. Praga, Plenum Press, p.17-52, 1987.
- [165] BERSIER, P. M.; HOWELL, J.; BRUNTLETT, C., Advanced Electroanalytical Techniques Versus Atomic Absorption Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Environmental Analysis. *Analyst*, v.119, p.219-232, 1994.
- [166] RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M., Electrochemistry and the Environmental. *J. Applied Electrochemistry*, v.24, p.1077-1091, 1994.
- [167] SMITH, W. F., *Polarography of Molecules of Biological Significance*, London, Academic Press, 1979, 324p.

- [168] BOURQUE, C. L.; DUGUAY, M. M.; GAUTREAU, Z. M., The Determination of Reductible Pesticides by Adsorptive Stripping Voltammetry. *Int. J. Environmental Analytical Chemistry*, v.37, p.187-197, 1989.
- [169] REVIEJO, A. J.; GONZÁLEZ, A.; PINGARRÓN, J. M.; POLO, L. M., Determination of Organochlorien Pesticides in Aplle Samples by Differential-Pulse Polarography in Emulsified Medium. *Analytica Chimica Acta*, v.264, p.141-47, 1992.
- [170] HITCHMAN, L. M.; RAMANATHAN, S., The Determination of a Carbamate Inseticide in Soil Samples by Diferential Pulse Polarography. *Analytical Chimica Acta*, v.157, p.349-354, 1984.
- [171] LIPPOLIS, M. T.; CONCIALINI, V., Differential Pulse Polarography Determination of the Herbicide Atrazine, Prometrine and Simazine. *Talanta*, v.35, p.235-6, 1988.
- [172] SEDEÑO, P. Y.; VILLENA, J. M.; PINGARRÓN, J. M.; POLO, L. M., Polarography Determination of Pirimicarb. *Analytica Chimica Acta*, v.234, p.309-13, 1990.
- [173] CORBINI, G.; BIONDI, C.; PROIETTI, D.; DREASSI, E.; CORTI, P., Polarography. Determination of Total Pirethroid Residues in Stored Cereals. *Analyst*, v.118, p.183-87, 1993.
- [174] LECHIEN, A.; VALENTA, P.; NURNBERG, H. W.; PATRIARCHE, G. J., Differential Pulse Polarography os Some Herbicides Derived from 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, v.306, p.156-160, 1981.
- [175] WHITTAKER, J.W.; OSTERYONG, J., Determination of Picloram and Dowco 290 by Pulse Polarography. *J. Agric. Food Ckem.*, v.28, p.89-94, 1980.
- [176] GUIBERTEAU, A.; DÍAZ, T. G.; SALINAS, F.; ORTIZ, J. M., Indirect Voltammetric Determination of Carbaryl and Carbofuran Using Partial Least Squares Calibration. *Analytica Chimica Acta*, v.305, p.219-26, 1995.
- [177] FUNG, Y. S.; MAK, J. L. L., Application of Carbon Fibre Microelectrode for Studying the Impact of Pesticides on a Frog's Egg. *Electrochimica Acta*, v.44, p.3855-3864, 1999.
- [178] FILIMONOVA, M. M; GORBUNOVA, V. E., Polarographic Determination of Chloramp (Potassium 4-Amino-3, 5, 6-Trichloropicolinate) in Water, Soil and Plants. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, v.28, p.1184-1187, 1973.

- [179] SOUTHWICK, L.M.; WILLIS, G.H., The Polarographic Reduction of Some Dinitroaniline Herbicides. *Analytica Chimica Acta*, v. 82, p.29-35, 1976.
- [180] POSPÍSIL, L.; TRSKOVÁ, R.; FUOCO, R.; COLOMBINI, M. P., Electrochemistry of s-triazine Herbicides: Reduction of Atrazine and Terbutylazine in Aqueous Solutions. *J. Electroanalytical Chemistry*, v.395, p.189-93, 1995.
- [181] MENDEZ, J. H.; MARTINEZ, R. C.; LOPES, M. E. G.; GONZÁLES, M. C., Electroanalytical Studies of the Pesticide Menazon and its Hydrolysis Products. *Analytica Chimica Acta*, v.176, p.121-131, 1985.
- [182] KOTOUCEK, M.; OPRAVILOVÁ, M., Voltammetric, Behavior of Some Nitropesticides at the Mercury Drop Electrode. *Analytica Chimica Acta*, v.329, p.73-81, 1996.
- [183] SUBBALAKSHAMMA, M.; REDDY, S. J., Electrochemical Behavior of Aldicarb. *J. Indian Chem. Soc.*, v.71, p.547-550, 1994.
- [184] ARRANZ, A.; FDEZ DE BETOÑO, S.; MOREDA, J. M.; ARRANZ, J. F., Study of the electro-adsorptive Behaviour of the Herbicide Nitralin by Means of Voltammetric Techniques. *Talanta*, v.45, p.417-424, 1997.
- [185] JAYARAMA, R. S.; HERMES, M.; SHOLZ, F., The Application of Abrasive Stripping Voltammetry for a Simple and Rapid Screening of Pesticides. *Electroanalysis*, v.8, p.955-58, 1996.
- [186] WALCARIUS, A.; LAMBERTS, L., Square Wave Voltammetric Determination of Paraquat and Diquat in Aqueous Solution. *J. Electroanalytical Chemistry*, v.406, p.59-68, 1996.
- [187] REGITANO, J. B.; ALLEONI, L. R.; VIDAL-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J. C. and TORNISIELO, Imazaquin Sorption in Highly Weathered Tropical Soils. *Journal on Environmental Quality*, v.29, p.894-900, 2000.
- [188] DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M., Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Estudo Preliminar. *Química Nova*, v.24, n.1, p.27-36, 2001.
- [189] BROWING, B. L., ; Methods of Wood Chemistry. *Interscience Publishers*, New York, vol. 2, p. 726-727, 1967.

- [190] ERISMANN, M. N., FREER, J., BAEZA, J., DURAN, N., Formic Acid Pulping Delignification of Eucalyptus Grandis. Second Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Others Wood Components, vol. 3, P. 112, 1992.
- [191] MACDIARMID, A.G.; YANG, L.S.; HANG, W.S.; HUMPHREY, B.D. Polyaniline: electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synth. Met.*, v.18, p. 393, 1987.
- [192] MATTOSO, L.H.C polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, v.19, n.4, p. 388-399, 1996.
- [193] AGUDO, E. G., Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água. São Paulo, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), 1987.
- [194] KERN, W., *Semicond. Int.*, p.94-99, 1984.
- [195] COCHET, M.; LOUARN, G.; QUILLARD, S.; BUISSON, J.P.; LERANT, S., *J. of Raman Spectroscopy*, 31, 1041, 2000.
- [196] FURUKAWA, Y.; UEDA, F.; HYODO, Y.; HARADA, I.; NAKAJIMA, T.; KAWAGOE, T., *Macromolecules*, 21, 1297, 1998.
- [197] SILVA, J.E.P.; TEMPERINI, M.L.A.; TORRESI, S.I.C., *Electrochimica Acta*, 44, 1887, 1999.
- [198] IKKALA, O.; PIETILA, L-O.; AHJOPALO, L.; OSTERHOLM, H.; PASSINIEMI, P. J., On the molecular recognition and associations between aelectrically conducting polyaniline and solvents. *J. Chem. Phys.*, vol.103, n.22, p.9855-9863, 1995.

1 – INTRODUÇÃO	10
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 – Polímeros Condutores	13
2.1.1 – Polianilinas	15
2.1.1.1 – Espectroscopia Raman de Polianilina	17
2.1.2 – Poli(o-etoxianilina), POEA	18
2.2 – Lignina	19
2.3 – Pesticidas	22
2.3.1 – Atrazina	25
2.3.2 – Imazaquin	27
2.4 – O Processo de Adsorção	29
2.4.1 – Isoterma de Langmuir	30
2.4.2 – Isoterma de Freundlich	31
2.5 – Filmes Poliméricos Ultra-Filmes	34
2.6 – Técnicas Eletroanalíticas.....	38
2.6.1 – Técnicas de Voltametria	40
2.6.1.1 – O Eletrodo de Pasta de Carbono	43
2.7 – Uso de Medida de Impedância em Sensores.....	46
2.8 – Sensores Poliméricos	51
3 – PARTE EXPERIMENTAL	58
3.1 – Obtenção e Preparação do Bagaço de Cana de Açúcar.....	58
3.2 – Extração da Lignina pelo Processo Ácido Fórmico.....	59
3.3 – Obtenção da Lignina Fórmica - LF	59
3.4 – Reação de Reticulação da Lignina Fórmica - LFRT	60
3.5 – Síntese Química da Polianilina (Pani-1).....	60
3.5.1 – Desprotonação da Polianilina (Pani-2)	61
3.6 – Síntese Química da Poli(o-etoxianilina) - POEA.....	61
3.6.1 – Preparação da Solução de POEA.....	62

3.7 – Teste de Solubilidade.....	62
3.8 – Adsorção dos Pesticidas (Atrazina e Imazaquin).....	63
3.8.1 – Cinética de Adsorção	63
3.8.2 – Equilíbrio de Adsorção	65
3.9 – Interação entre a Poli(o-etoxianilina) e os Pesticidas em Meio Aquoso....	65
3.10 – Medidas de Condutividade Elétrica.....	65
3.10.1 – Cálculos da Constante Dielétrica e Condutividade ac.....	66
3.11 – Obtenção dos Espectros por Espectroscopia Raman.....	67
3.12 – Estudos Voltamétricos Utilizando-se Eletrodos de Pasta de Carbono – Metodologia de Preparação.....	67
3.12.1 – Eletrodo de Pasta de Carbono Não Modificado (EPC).....	67
3.12.2 – Eletrodos de Pasta de Carbono Modificado com Polianilina Desprotonada (EPC-Pani-2)	68
3.13 – Metodologia para a Obtenção dos Voltamogramas.....	69
3.13.1 – Reagentes e Materiais.....	69
3.13.2 – Voltametria Cíclica do Imazaquin na Superfície dos Eletrodos: EPC, EPC-Pani-1 e EPC-Pani-2.....	70
3.14 – Estudo do Crescimento de Filmes pela Técnica de Automontagem (“Self- Assembled”)	71
3.15 – Estudos Realizados em Microeletrodos Interdigitados	73
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 – Análise da Solubilidade	75
4.2 – Estudo do Equilíbrio de Adsorção	76
4.2.1 – Aplicação do Modelo de Langmuir	76
4.2.2 – Aplicação do Modelo de Freundlich	81
4.3 – Estudo da Cinética de Adsorção.....	84
4.3.1 – Com Agitação Ocasional	84
4.3.2 – Com Agitação Contínua.....	86
4.3.3 – Influência do pH na Cinética de Adsorção	87
4.3.4 – Cálculo Estequiométrico das Interações.....	89

4.4 – Análise por Espectroscopia Raman.....	92
4.5 – Medidas de Condutividade Elétrica ac.....	95
4.5.1 – Técnica de Impedância ac	95
4.5.2 – Elementos de um Circuito Equivalente	96
4.6 – Interação entre Poli(o-etoxianilina) e Pesticidas em Meio Aquoso.....	99
4.7 – Estudos Eletroquímicos por Voltametria Cíclica	103
4.7.1 – Otimização do Experimento	103
4.7.2 – Estudo do Efeito da Quantidade de Polímero na Pasta de Carbono .	105
4.7.3 – Resposta Eletroquímica dos Eletrodos (EPC, EPC-Pani-1) no Eletrólito Suporte	106
4.7.4 – Influência do pH no Comportamento Eletroquímico do Imazaquin na Superfície dos EPC, EPC-Pani-1 e EPC-Pani-2	107
4.7.5 – Obtenção das Curvas Analíticas para os Eletrodos EPC e EPC-Pani-2	110
4.7.6 – Estudo do Efeito de Interferentes no Eletrodo EPC-Pani-2.....	116
4.8 – Estudos Realizados em Microeletrodos Interdigitados	121
4.8.1 – Fabricação de Filmes por Automontagem (Self-Assembled – SA)....	121
4.8.2 – Estudo Realizado por Impedância	125
4.8.3 – Aplicação Analítica	128
5 – CONCLUSÕES	131
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135