

Desenvolvimento e caracterização de materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas

Fábio Ruiz Simões

Tese apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

São Carlos – 2005

*Ao meu pai, por todo apoio, força,
companheirismo, confiança e
dedicação em todos os momentos da
minha vida.*

Agradecimentos

- Ao meu orientador Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz, pela amizade, colaboração, dedicação e compreensão durante todo o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao meu supervisor Prof. Dr. Christopher Michael Ashton Brett, por sua grande colaboração na interpretação dos resultados e por todo o trabalho desenvolvido no estágio exterior.
- Aos amigos da Embrapa Instrumentação Agropecuária: Giuliane, Paulo, Alessandra, Eduardo, Humberto, Dr. Nelson, Dr. Luis Mattoso, Dr. Wilson, Dr. Marcelo e muitos outros que de alguma forma auxiliaram muito na execução deste trabalho.
- Aos amigos da Universidade de Coimbra e do Instituto Pedro Nunes: Humberto Dias, Carla, Rasa, Madi, Pablo, Tóni, Patrícia e os demais que sempre me auxiliaram durante meu estágio em Portugal.
- Aos meus pais e minha irmã Luciana, por todo o carinho e amor.
- À minha esposa Isabela pelo amor, carinho, dedicação e compreensão incondicional.
- Ao meu filho Bruno.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1-INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	01
2-REVISÃO DA LITERATURA	05
2.1-CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS PESTICIDAS UTILIZADOS	05
2.1.1-ParathionMetílico	05
2.1.2-Paraquat	06
2.1.3- bentazon	07
2.1.4-2,4-D	08
2.1.5- glifosato	09
2.2-TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS NA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS	12
2.2.1-Derminação do parathion metílico	13
2.2.2-Determinação do paraquat	15
2.2.3-Determinação do bentazon	17
2.2.4- Determinação do 2,4-D	17
2.2.5-Determinação do glifosato.	18
2.3-ELETRODOS MODIFICADOS NA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS	19

2.4-POLÍMEROS CONDUTORES	22
2.4.1-Polianilina (PANI)	24
2.4.2-Polipirrol (PPY)	29
2.5-TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	32
2.5.1-Voltametria cíclica	33
2.5.2-Voltametria de pulso diferencial (DPV)	36
2.5.3-Voltametria de onda quadrada (SWV)	37
2.5.4-Espectroscopia de impedância eletroquímica	40
2.5.6-Análise por injeção de fluxo descontínuo "Batch-Injection Analysis" (BIA)	43
3- OBJETIVOS	46
4-MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1-MATERIAIS E REAGENTES	48
4.2- PARTE EXPERIMENTAL	50
4.2.1-Avaliação da Eletroatividade dos pesticidas	50
4.2.2- Estudo de interação dos pesticidas com os polímeros condutores PANI e PPY	52
4.2.2.1-Síntese e Caracterização dos Polímeros condutores	53
4.2.2.2-Estudos de sorção entre os polímeros condutores e os pesticidas	53

4.2.2.3-Efeito da dopagem da Polianlina em Lâminas de vidro com a adição dos pesticidas	54
4.2.3- Estudos Voltamétricos Utilizando Eletrodos de Pasta de Carbono	55
4.2.3.1- <i>Construção dos eletrodos de pasta modificados</i>	55
4.2.3.2- <i>Determinação voltamétrica dos pesticidas utilizando os eletrodos de pasta modificados</i>	59
4.2.4- Caracterização das Interações entre os pesticidas e os polímeros condutores por IES	60
4.2.5- Determinação eletroanalítica dos pesticidas por "Batch-Injection Analysis" (BIA)	61
4.2.5.1-Estudo em eletrodo de Carbono vítreo modificado	61
4.2.5.2-Estudo em eletrodo de pasta modificado CPE3-EB	62
5-RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1- ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS UTILIZANDO ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO	64
5.1.1-Análise dos resultados na determinação do inseticida Parathion Metílico	64
5.1.2-Análise dos resultados na determinação do Paraquat	71
5.2- ESTUDO DE INTERAÇÃO DOS PESTICIDAS COM OS POLÍMEROS CONDUTORES PANI E PPY	78

5.2.1-Efeito de sorção dos pesticidas nos polímeros condutores	78
5.2.2-Dopagem da PANI pela adição dos pesticidas	92
5.3- ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS UTILIZANDO ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS	93
5.3.1- Determinação do 2,4-D	95
5.3.2-Determinação do glifosato	100
5.3.4-Determinação do bentazon	102
5.3.5- Comparação das respostas com CPE3-EB	103
5.3.6- Estudo das respostas eletroanalíticas utilizando os eletrodos modificados com polipirrol (CPE2-PPY e CPE3-PPY).	105
5.4- ESTUDO DE INTERAÇÃO DOS PESTICIDAS E OS ELETRODOS MODIFICADOS POR IES	107
5.4.1-Avaliação das respostas em eletrodo de Carbono vítreo modificado com PANI-EB	107
5.4.2- Avaliação das respostas em eletrodo CPE3-EB	115
5.5-DETERMINAÇÃO DOS PESTICIDAS POR "BATCH-INJECTION ANALYSIS" (BIA)	126
5.5.1-Estudo em eletrodo de Carbono vítreo modificado	126
5.5.2- Estudo em eletrodo de pasta modificado CPE3-EB	130
7-CONCLUSÕES	133
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do paration metílico	06
Figura 2. Estrutura molecular do Paraquat	07
Figura 3. Estrutura molecular do bentazon	08
Figura 4. Estrutura molecular do 2,4-D	09
Figura 5. Estrutura Molecular do glifosato	10
Figura 6. Modelo de dissociação do glifosato	11
Figura 7. Rotas da redução eletroquímica do paration metílico,	14
Figura 8. Estrutura molecular da polianilina	24
Figura 9: Modelo de transporte de carga polarônico da polianilina	26
Figura 10. Estrutura molecular da PANI ES e PANI-EB	26
Figura 11: Proposta de mecanismo para a polimerização da anilina	28
Figura 12: Mecanismo de polimerização do pirrol	30
Figura 13: Pôlaron e biôlaron no polipirrol	31
Figura 14. Mecanismo de oxidação e redução do polipirrol	31
Figura 15. Potencial aplicado em função do tempo	34
Figura 16. Voltamograma Cíclico para um sistema reversível	35
Figura 17. Diagrama da aplicação de pulsos	36
Figura 18. Resposta típica de um voltamograma DPV	37
Figura 19. Aplicação de potenciais na, SWV	39
Figura 20. Voltamogramas esquemáticos de SWV	39
Figura 21. Representação vetorial da impedância complexa Z	41
Figura 22. Análise de impedância de um circuito RC paralelo	42
Figura 23. Esquema interno de uma célula eletroquímica de BIA	44
Figura 24 Esquema do eletrodo de carbono vítreo	51

Figura 25. Esquema do eletrodo de pasta de carbono	56
Figura 26. Eletrodos de pasta modificados com polímero condutor	58
Figura 27. Foto da cela com o eletrodo de pasta modificado	63
Figura 28. Voltamograma cíclico do parathion metílico	65
Figura 29. DPV do paration metílico	66
Figura 30: DPV do paration metílico e velocidade de varredura	67
Figura 31: DPV do parathion metílico para diferentes pHs	68
Figura 32: DPV do parathion metílico, para diferentes concentrações	69
Figura 33. Curva de calibração do paration metílico	70
Figura 34. Voltamograma cíclico do paraquat	71
Figura 35: DPV do (oxidação) do paraquat	72
Figura 36. DPV do Paraquat para diferentes valores de	73
Figura 37. DPV do Paraquat em diferentes concentrações	75
Figura 38. Curva de calibração do Paraquat	76
Figura 39. DPV do paration metílico e paraquat	77
Figura 40. Espectros de UV-vis. dos pesticidas	79
Figura 41. Curvas de calibração dos pesticidas	80
Figura 42. Tempo de sorção dos pesticidas em PANI-EB	81
Figura 43. Tempo de sorção pesticidas em polipirrol (PPY)	82
Figura 44. Espectros de UV-vis. dos pesticidas em pH 3,00	83
Figura 45. Curva de calibração dos pesticidas	84
Figura 46. Tempo de sorção dos pesticidas em PANI-ES	85
Figura 47. Tempo de sorção dos pesticidas em PPY em pH 3,0	86
Figura 48. Tempo de sorção pesticida 2,4-D	87

Figura 49. Tempo de sorção pesticida paration metílico	88
Figura 50. Tempo de sorção pesticida paraquat	89
Figura 51. Tempo de sorção pesticida bentazon	90
Figura 52. UV-visível da PANI-EB em lâminas de vidro	92
Figura 53. Voltamogramas com o eletrodo CPE1	95
Figura 54. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo CPE2-EB	97
Figura 55. Voltamogramas cíclicos do 2,4-D com o eletrodo CPE3-EB	98
Figura 56. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo CPE3-EB	99
Figura 57. Voltamogramas cíclicos do glifosato com o eletrodo CPE3-EB	100
Figura 58. Voltamogramas cíclicos do bentazon com CPE3-EB	101
Figura 59. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo CPE3-EB	103
Figura 60. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPE2-PPY	104
Figura 61. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPE3-PPY	105
Figura 62. Voltamogramas cíclicos da polianlina	107
Figura 63. Impedância do ECV modificado após adição de 2,4-D	108
Figura 64. Impedância do ECV modificado após adição de bentazon	112
Figura 65. Impedância do ECV modificado após adição de glifosato	113
Figura 66. Impedância do eletrodo CPE3-EB	115
Figura 67. Impedância do eletrodo CPE3-EB após a adição do 2,4-D	117
Figura 68. Impedância do eletrodo CPE3-EB após a adição de BZ	119
Figura 69. Impedância do eletrodo CPE3-EB após a adição de GLY	121
Figura 70. Teste de velocidade de injeção em BIA	125
Figura 71. Testes de volume de injeção em BIA	126
Figura 72. Adição padrão do paraquat	127
Figura 73. Curva de calibração do paraquat	128

Figura 74. Comparação das respostas com eletrodo de carbono vítreo modificado com Náfon e Mercúrio	129
Figura 75. SWV do eletrodo CPE3-EB em célula de BIA	130
Figura 76. Célula eletroquímica de BIA com PALMSENS	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características e propriedades dos pesticidas	12
Tabela 2. Percentagem adsorvida dos pesticidas nos polímeros	91
Tabela 3. Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo de carbono vítreo modificado na presença do pesticida 2,4-D	110
Tabela 4: Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo de carbono vítreo modificado na presença dos pesticidas bentazon e glifosato a 0 V	114
Tabela 5: Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB para os potenciais de 0 V a 0,6 V	116
Tabela 6: Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida 2,4-D para o potencial de 0 V	118
Tabela 7: Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida bentazon para o potencial de 0 V	120
Tabela 8: Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida glifosato para o potencial de 0 V	125

LISTA DE ABREVIATURAS

- PANI – polianilina
- PANI -ES – polianilina dopada
- PANI -EB – polianilina desdopada
- PPY - polipirrol
- v – Velocidade de varredura (mV/s)
- ECV – eletrodo de carbono vítreo
- ECS – eletrodo de calomelano saturado
- CPE- eletrodo de pasta de carbono
- CPE2 – eletrodo de pasta de carbono com polímero condutor misturado à pasta
- CPE3 – eletrodo de pasta de compósito de polímero condutor / grafite
- CPE(2 ou 3)-ES - eletrodo de pasta com polianilina dopada
- CPE(2 ou 3)-EB – eletrodo de pasta com polianilina desdopada
- CPE(2 ou 3) – PPY – eletrodo de pasta com polipirrol
- LD – limite de detecção (mg/L ou mol/L)
- sx – desvio padrão
- CV – voltametria cíclica
- DPV – voltametria de pulso diferencial
- IES –espectroscopia de impedância eletroquímica
- SWV – voltametria de onda quadrada
- W.E – eletrodo de trabalho
- C.E – contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar
- SCE – eletrodo de calomelano saturado
- 2,4-D – ácido 2,4-Dicloro-fenoxiacético
- BZ – bentazon
- GLY – glifosato
- PQ – paraquat
- MP – paration metílico
- BIA – “Bacth Injection Analysis”

RESUMO

O estudo de polímeros condutores desperta um enorme interesse científico e tecnológico devido às diversas aplicações possíveis para esses materiais, como o desenvolvimento de dispositivos eletro-eletrônicos e sensores. Através de processos de dopagem esses polímeros tornam-se eletroativos, possibilitando por meio de técnicas eletroquímicas a determinação de diversas substâncias. Na agropecuária, a utilização intensiva e crescente de produtos químicos como pesticidas e fertilizantes, tem provocado diversas contaminações e agressões, despertando interesse na utilização de sensores para o monitoramento dessas substâncias em tempo real. Os eletrodos modificados com polímeros condutores têm-se apresentado como uma alternativa devido a algumas peculiaridades como alta estabilidade física e química e excelentes possibilidades analíticas devido à versatilidade da polimerização eletroquímica. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos materiais de eletrodos modificados com polímeros condutores para a determinação eletroanalítica de pesticidas. Os pesticidas estudados foram os herbicidas 2,4-D, bentazon, glifosato, paraquat e o inseticida paration metílico. Foram realizadas medidas voltamétricas e de impedância com eletrodos de carbono vítreo, pasta de carbono e eletrodos modificados com polianilina e polipirrol, visando a obtenção de sensores para a detecção destes pesticidas. Estudos de interação dos pesticidas com os polímeros foram realizados utilizando-se a técnica de espectrofotometria de UV-visível para a determinação da concentração dos pesticidas em estudos cinéticos. Também utilizou-se a espectroscopia de impedância eletroquímica para auxiliar no entendimento das interações entre os pesticidas e os polímeros condutores. Adicionalmente foi aplicada uma metodologia de análise de fluxo descontínuo (BIA), utilizada com sucesso na determinação de metais, para a determinação de pesticidas. Os resultados mostraram uma seletividade nas interações entre os polímeros condutores e os pesticidas. Por meio da resposta voltamétrica dos polímeros condutores, os eletrodos de pasta modificados com polianilina e polipirrol mostraram-se hábeis na detecção dos pesticidas não eletroativos como o 2,4-D, o bentazon e o glifosato, bem como na determinação do paraquat. Estes resultados atribuem aos eletrodos modificados desenvolvidos neste trabalho a característica de sensores de diagnóstico da presença destes pesticidas em solução. A metodologia de BIA na determinação de pesticidas, apresentou inúmeras vantagens do ponto de vista analítico, como a não renovação da superfície de eletrodo, micro-volumes de injeção de amostra, dezenas de análise sem troca do eletrólito suporte, tempos de análise inferiores a um segundo bem como a possibilidade de utilização de dispositivo portátil para análises em campo.

ABSTRACT

Studies of conducting polymers have great technological and scientific interest due to many possibilities of applications like the development of electronic devices and sensors. By means of a doping process these polymers became electroactives, allowing the determination of substances that specifically interact with the polymers. In agriculture the intensive and constant use of chemical substances as pesticides and fertilizers are causing several environmental contamination and the development of sensors for real time analysis has been a research field of intense interest. Electrodes modified with conducting polymers have several interesting characteristics as their high physical and chemical stability and excellent analytical possibilities, due to the versatility of the electrochemical polymerization. The objective of the present work was the development of electrode materials modified with conducting polymers for the electroanalytical determination of pesticides. The pesticides studied were the herbicide 2,4-D, bentazon, glyphosate and paraquat and the insecticide methylparathion. Voltammetric measurements were performed on glassy carbon and carbon paste electrodes modified with polianiline and polipirrol to obtain a procedure for the pesticides measurement. Studies of interaction between the pesticides and the polymers were performed using UV-visible spectrophotometry for pesticide concentration determination kinetic sorption experiments and the electrochemical impedance technique was also used to evaluate such sorption processes. Batch Injection Analysis (BIA), a technique successfully used for the analysis of metals, was also tested for the determination of the herbicide paraquat. Results obtained from the kinetic studies and the voltammetric and impedance experiments showed some selectivity for the interaction of the pesticide with the two polymers. By means of the voltammetric response of the polymers, the carbon paste electrode modified with polianiline showed to be very suitable for the detection of the herbicide 2,4-D, bentazon and glyphosate, but not for paraquat and methylparathion. On the other hand the carbon paste electrode modified with polipirrol detect only the glyphosate and paraquat. The results shows that the detection of the paraquat and the glyphosate by the polipirrol are not influenced by protonation, whereas the detection of the 2,4-D, bentazon and glyphosate by the polianiline are due to sorption and consequent doping of the polymer by the pesticides, which have acidic behavior. The BIA technique used for the detection of the pesticide paraquat, showed a good sensitivity and could be used in the future for the analysis of such substances with many advantages when compared with conventional electroanalytical procedures.

1-INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Uma enorme quantidade de pesticidas é aplicada anualmente ao redor do mundo para proteção de plantações. A maioria destes, cerca de 80 %, é utilizado por países desenvolvidos (um terço do total é utilizado nos EUA). Entretanto, 99 % dos casos de envenenamento letal por pesticidas ocorrem em países em desenvolvimento, mostrando a importância do controle e do uso adequado destes produtos tóxicos. Do ponto de vista ambiental, nos países desenvolvidos, as leis para registro, uso e monitoramento de alimentos e recursos de água potáveis, são muito mais rígidas do que dos países em desenvolvimento. Portanto, trabalhos de pesquisa que avaliam os impactos causados no meio ambiente e na saúde pública, por produtos químicos são consideradas mais importantes ainda nos países em desenvolvimento, devido às deficiências de controle verificadas.

No Brasil, aproximadamente 300.000 toneladas de pesticidas são aplicadas por ano¹. Pesquisadores têm conduzido seus estudos no monitoramento de pesticidas. Entretanto, ainda existe uma grande demanda por monitoramento, treinamento, informação e, portanto maior conhecimento sobre as leis de uso e registros de pesticidas².

Um dos aspectos fundamentais quanto sua utilização é a necessidade de métodos de análise sensíveis, confiáveis, de preferência com custo acessível e de fácil utilização, uma vez que um grande número de análises é requerido para o monitoramento do ambiente (solos, plantas, águas superficiais e subterrâneas) e dos resíduos presentes nos produtos agrícolas (frutas, verduras, legumes e cereais).

As técnicas de análise comumente utilizadas na detecção de pesticidas, como as cromatográficas, são caras e não permitem a análise de amostras *in-situ* e em campo. Assim, linhas de pesquisas que viabilizem o desenvolvimento de métodos de análise mais baratos e simples, bem como de sensores para a análise desses pesticidas em condições de campo, tem sido desenvolvidas^{2,3,4}.

Durante as três últimas décadas, têm-se verificado um interesse crescente no desenvolvimento de sensores de todos os tipos para aplicações em diversas áreas⁴, como no monitoramento da qualidade ambiental, medicina, controle de processos industriais e agro-industriais, dentre outros.

Algumas das técnicas que apresentam grande potencial para o estabelecimento de métodos alternativos de análise, com boa sensibilidade e seletividade, bem como a possibilidade do desenvolvimento de sensores para uso *in-situ* são as técnicas eletroquímicas. Dentre as diversas técnicas eletroquímicas de análise (eletroanalíticas) as mais comumente utilizadas para a determinação de pesticidas são as voltamétricas, devido às altas sensibilidades (baixos limites de detecção) proporcionadas pelas técnicas de pulso, como de voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial^{5,6} e a voltametria de redissolução (anódica ou catódica). Adicionalmente, estas técnicas permitem uma avaliação do tipo de reação eletroquímica do pesticida no eletrodo, contribuindo para o melhor conhecimento da seletividade do produto quanto a seus potenciais redox e como podem ser influenciadas pela presença de interferentes em amostras reais.

A detecção de um pesticida por técnicas eletroanalíticas, só é possível se a substância apresentar eletroatividade, ou seja, for oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo⁷. A maioria dos pesticidas existentes apresenta eletroatividade em algum tipo de eletrodo⁹. No caso daqueles que não apresentam eletroatividade, pode-se proceder a uma derivatização por reação química como nitração¹⁰ ou hidrólise¹¹ e determinar o seu produto por polarografia ou voltametria.

A maioria dos pesticidas organo-sintéticos, apresenta alta afinidade com mercúrio⁸, motivo pela qual a maioria dos trabalhos para a determinação eletroquímica de pesticidas, tem sido desenvolvidos em eletrodo gotejante de mercúrio (polarografia)¹²⁻¹⁹, eletrodo de gota suspensa de mercúrio^{9,20-24} ou eletrodo de fina camada de mercúrio adsorvida na superfície de um eletrodo sólido de platina ou carbono vítreo^{9,20,21}.

As técnicas polarográficas apresentam, em geral, limites de detecção extremamente baixos^{22,23,24-28}, devido à algumas características inerentes ao eletrodo de mercúrio, como a renovação da superfície (gota) a cada potencial aplicado, a alta reprodutibilidade da área superficial da gota e alto sobre-potencial de evolução de hidrogênio. Entretanto, o uso e o manuseio de mercúrio estão sendo cada vez mais restritivos. Eletrodos modificados que sejam diferentes daqueles contendo mercúrio e que ampliem a capacidade de análise de pesticidas por técnicas eletroquímicas, têm sido cada vez mais utilizados visando o desenvolvimento de sensores para o monitoramento de pesticidas em campo.

Os eletrodos modificados mais comuns encontrados na literatura são os de pasta de carbono modificados com diversos agentes modificantes

como argilas²⁹, sílica³⁰, zeólitas³¹ e eletrodos modificados com polímeros em substratos sólidos como carbono vítreo^{32,33,34-36} e fibra de carbono³⁷, combinados com pasta de carbono ou argilas³⁸ ou de eletrodos de circuito impresso³⁹.

Eletrodos modificados com polímeros têm sido utilizados para a análise de metais⁴⁰ e pesticidas⁴¹ por apresentarem características diferenciadas como o aumento da estabilidade do eletrodo e inúmeras possibilidades analíticas devido à versatilidade da polimerização eletroquímica. Adicionalmente, apresenta maior tolerância a solventes orgânicos sendo interessante para análise de alguns pesticidas em formulação comercial, apresentando em muitos casos, reações eletroquímicas reversíveis, o que é bastante interessante do ponto de vista analítico⁴¹.

Uma linha de pesquisa sobre determinação de pesticidas por técnicas eletroanalíticas e sensores eletroquímicos, vem sendo desenvolvida na Embrapa Instrumentação Agropecuária desde 1992, em colaboração com o Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos do IQSC-USP. Foram desenvolvidas métodos eletroanalíticos para a determinação dos herbicidas atrazina^{4,5,9,42}, 2,4-D³³, trifluralina³⁴, imazaquim³⁵, paration metílico⁴², fenitrotion⁴³, e picloran⁴⁴, além de estudos de sorção dos pesticidas em solos⁴² e em substâncias húmicas³⁶ e análise de resíduos em águas naturais e solos.

2-REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo, serão apresentadas as principais características, propriedades e uma revisão geral sobre as aplicações de técnicas eletroanalíticas na determinação dos pesticidas utilizados neste trabalho. Em seguida é apresentada uma revisão de trabalhos que descrevem a utilização de eletrodos modificados na determinação de pesticidas.

Após a revisão geral mencionada no parágrafo anterior, para uma melhor compreensão dos principais aspectos teóricos presentes neste trabalho, serão apresentadas as principais características e propriedades dos polímeros condutores (polianilina e polipirrol), bem como das técnicas eletroquímicas utilizadas neste trabalho.

2.1-CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DOS PESTICIDAS UTILIZADOS

Técnicas eletroanalíticas têm sido utilizadas na determinação de pesticidas em águas puras naturais, solos, frutas, etc^{3,4,6}. A principal vantagem dessas técnicas consiste na determinação da concentração de amostras naturais sem pré-tratamentos ou separações químicas⁷. Devido à possibilidade de medidas em tempo real é possível realizar estudos cinéticos frequentemente complementados com análises espectroscópicas. As determinações podem ser realizadas em misturas heterogêneas, como materiais biológicos, proteínas, surfactantes, partículas coloidais ou levemente solúveis, sem passos de pré-concentração. Outra vantagem é a

possibilidade de se determinar formas oxidadas na presença da forma correspondente reduzida, bem como baixo custo do equipamento e produtos químicos utilizados nas análises, quando comparados com HPLC, CG e AA.

Nas seções a seguir estão relacionadas as diferentes características, propriedades e procedimentos eletroanalíticos na determinação dos pesticidas em estudo.

2.1.1-parathion metílico

Os inseticidas organofosforados são os mais utilizados na agricultura brasileira para o controle de diversos tipos de pragas, sendo que a aplicação indiscriminada desses compostos pode resultar em grandes problemas de contaminação do solo.

O paration metílico, Figura 1, é aplicado em áreas de culturas de bulbos, cereais, frutas em geral, hortaliças, leguminosas, algodão, amendoim, soja, batata, cana-de-açúcar, café, alfafa e pastagens. Conhecido inibidor da acetilcolinesterase (essencial para o funcionamento do sistema nervoso central dos insetos) a contaminação em seres humanos pode produzir sérios problemas à saúde e eventualmente a morte ⁴⁵⁻⁴⁷. Ele é um composto de classe toxicológica I e deve haver portanto um sério controle na sua utilização⁴⁷

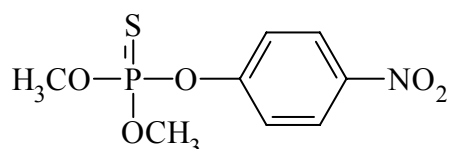
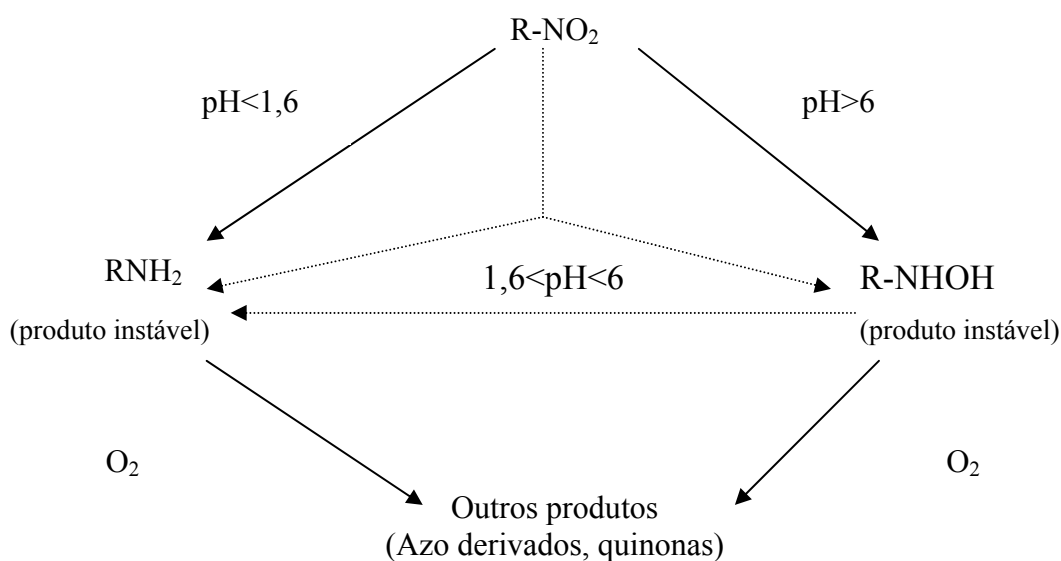


Figura 1. Estrutura molecular do inseticida organofosforado paration metílico

Compostos derivados de grupamento nitro-aromáticos, como o inseticida paration metílico, podem ser analisados por técnicas eletroquímicas como as de polarografia e voltametria, pelo fato que o grupo do nitro-benzeno é reduzido facilmente em eletrodo de mercúrio⁴⁸

Nas diferentes rotas para a redução eletroquímica do paration metílico, (Figura 2), os produtos da eletrólise são instáveis em condições atmosféricas e são transformados em outros compostos. Em meio rico em próton, (muito ácido, $\text{pH} < 1,6$), ocorre à redução direta do grupo nitro para o derivado amino. Em meio neutro a alcalino, ($\text{pH} > 6,0$), ocorre à redução do grupo nitro para hidroxilamina, sendo este instável e sendo oxidado ao ar transformando-se em outros produtos como quinonas e azo derivados⁴⁸

As diferentes rotas para a redução do paration metílico em eletrodo de carbono vítreo estão representadas pela Figura 7.



Onde R é:

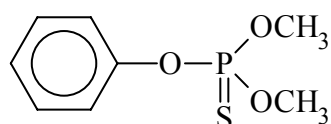


Figura 2. Rotas da redução eletroquímica do paration metílico, e possíveis produtos ou metabólitos formados⁴⁸.

Recentemente em nosso grupo de pesquisa, a técnica de polarografia de pulso diferencial foi usada para estabelecer um procedimento eletroanalítico para a determinação do inseticida organofosforado paration metílico, (tiofosfato de dimetil paranitrofenila), em amostras de solo. Foram observados três picos de redução do paration metílico em eletrodo de mercúrio, em função do pH da solução. O limite de detecção encontrado foi de $1,95 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para água pura e de cerca de $8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para as amostras de solo, com velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} e pH da solução de 6,75. O trabalho visou a obtenção de isotermas de sorção do paration metílico em 3 solos do Estado de São Paulo, com distintos teores de argila, matéria orgânica e pH. Os teores de matéria orgânica e argila dos solos

foram os fatores que mais influenciaram a sorção do paration metílico nesses solos⁴².

Em outro estudo utilizando polarografia de pulso diferencial, (eletrodo de mercúrio), o limite de detecção obtido foi de 2×10^{-8} mol L⁻¹ em solução aquosa neutra, (velocidade de varredura de 6 mV s⁻¹ e amplitude do pulso de 50 mV)¹⁹

Um eletrodo de pasta de carbono modificado com C18 também foi utilizado para determinação do paration metílico em presença do seu produto de hidrólise, *p*-nitrofenol, com tempo de pré-acumulação de 5 minutos, velocidade de varredura de 40 mV s⁻¹ e pH 6.0, obtendo-se 8 µg L⁻¹ de limite de detecção⁴⁶

Eletrodos de carbono vítreo têm sido usados para a determinação de diversos pesticidas e são mais frequentemente utilizados em experimentos de oxidação, uma vez que a janela de potenciais no sentido de redução é pequena⁴⁹ Entretanto, esses eletrodos de carbono vítreo também têm sido usados para eletro-redução de nitrocompostos como o paration metílico, devido à facilidade de redução do grupo nitro dentro do intervalo de potencial catódico⁴⁹⁻⁵²

2.1.2–paraquat

O paraquat (1,1-dimetil-4,4-dicloreto de biperidínio) é um herbicida de contato altamente tóxico, (classe toxicologia I) e é um dos pesticidas mais utilizados em cerca de 130 países. A dose letal em ratos é 35 mg/Kg⁴⁷. Com ação desfoliante e dessecante, é intensivamente usado no controle de uma

variedade de ervas daninhas e gramíneas de folhas largas e empregado em culturas de café, coco, cacau, bananas, azeitonas, chás dentre outras. Também é empregado como agente dessecante em culturas de algodão, lúpulo, cana-de-açúcar, soja e girassol. Ele também é amplamente utilizado no controle de ervas daninhas durante a etapa de preparação do solo para plantio, pois evita o processo de aração e previne a erosão⁴⁷. Normalmente o paraquat é empregado na forma de sal dicloreto⁵³. A Figura 2 mostra a estrutura molecular do paraquat.

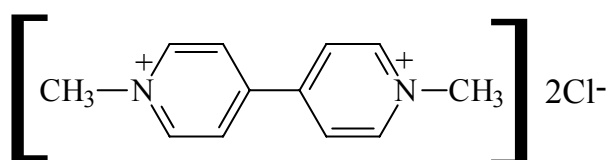


Figura 2. Estrutura molecular do paraquat; P.M = 186,3 g/mol

Os herbicidas dessa classe (bipiridínios) competem com aceptores de elétrons primários da fotossíntese. O paraquat inibe a redução de NADP⁺, portanto prevenindo a redução de CO₂ na fotossíntese da planta. Isto ocorre devido à substituição pela ferredoxina como aceptor de elétrons na fotossíntese⁴⁷. Foi empregado na destruição de plantações de maconha nos Estados Unidos e no México, e é usado também como um herbicida aquático⁴⁷.

O paraquat é altamente persistente no ambiente do solo, com tempos de meia vida, relatados em campo, maiores de 1000 dias. O tempo de meia vida relatado para o paraquat em um estudo variou de 16 meses (condições aeróbicas do laboratório) até 13 anos (estudo de campo). Os

resíduos são persistentes e podem ser transportados com os sedimentos.

Diferentes técnicas eletroanalíticas têm sido utilizadas na determinação do paraquat, com limites de detecção⁵⁴⁻⁵⁷ (LD) variando de 10^{-7} a 10^{-9} mol L⁻¹. Estudos eletroquímicos têm sido realizados com o paraquat em eletrodos sólidos⁵⁸, eletrodos de mercúrio⁵⁴ e eletrodos quimicamente modificados⁵⁶.

Técnicas de voltametria de onda quadrada⁵⁴ e voltametria de redissolução catódica⁵⁸ foram usadas em eletrodos de mercúrio na determinação do paraquat.

Eletrodos de carbono vítreo, modificados com ácido esteárico⁶ ou recobertos com Náfon^{38,56}, foram utilizados na determinação do paraquat pelas técnicas de voltametria cíclica^{56,57}, voltametria de onda quadrada³⁸ e voltametria de pulso diferencial⁵⁶, com pré-acumulação de 3 minutos.

A técnica de voltametria de redissolução catódica também foi utilizada na determinação do paraquat em eletrodo de pasta de carbono modificado com resina XAD-2, também com tempo de pré-concentração de 3 minutos⁵³.

Recentemente o comportamento eletroquímico do paraquat foi investigado em microeletrodos de platina, ouro e fibra de carbono⁵⁹. A técnica utilizada foi de voltametria de onda quadrada em altas frequências. Em pH = 5,0 o limite de detecção encontrado foi de 3,9; 6,2 e 20,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ em eletrodos de platina, ouro e fibra de carbono respectivamente, à frequência de 1000 Hz. A amplitude de sinal foi de 50 mV com incremento de 2 mV.

A determinação eletroquímica do Paraquat apresenta dois picos de redução reversíveis. O primeiro pico em aproximadamente -0,7 V é

associado à redução eletroquímica da molécula em solução ($PQ^{2+} \leftrightarrow PQ^+$) seguido de um segundo pico em aproximadamente -1,2 V ($PQ^+ \leftrightarrow PQ^0$) com conseguinte adsorção do intermediário na superfície do eletrodo o qual segundo os autores sofre dimerização⁵⁸.

Todos os trabalhos mencionados acima apresentaram boa sensibilidade e seletividade. Entretanto, estas metodologias apresentaram alguma limitação ou complexidade devido à necessidade de tempo de pré-concentração (geralmente superiores a 3 min), modificadores de superfícies e ou catalisadores.

2.1.3-bentazon

bentazon (2,2-dióxido de 3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4-(3H)-ona), Figura 3, é um herbicida utilizado para o controle seletivo de ervas daninhas na cultura de feijão, arroz, milho, amendoins, menta e outros.

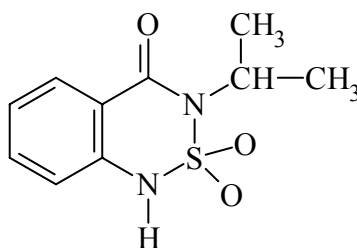


Figura 3. Estrutura molecular do bentazon

O bentazon é um herbicida de contato, causando danos somente às partes da planta que é aplicado. Interfere na suscetibilidade à luz solar utilizada na fotossíntese. Pertence à classe toxicológica III, ou seja, é

ligeiramente tóxico pela ingestão e absorção pela pele⁴⁷

O bentazon tem um baixo índice de persistência no solo e seu tempo de meia vida é de menos de 2 semanas. Pode ser degradado pela ação da luz solar ultravioleta (UV) e é rapidamente degradado por bactérias do solo e fungos. Entretanto, o bentazon contamina partículas de solo e é altamente solúvel em água. Estas características atribuem um alto potencial de contaminação de águas de solo. O bentazon é estável à hidrólise⁴⁷.

Os métodos de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda do quadrado foram aplicados para desenvolver um procedimento eletroanalítico para a determinação de um produto de formulação comercial do herbicida bentazon em eletrodo de carbono vítreo. O trabalho mostra que o bentazon tem um mecanismo de oxidação complexo, consistindo em uma etapa eletroquímica seguida pela reação química de dimerização dos produtos, causando problemas severos de sorção e o conseqüente envenenamento da superfície do eletrodo. A adição do surfactante Triton à solução de análise permite determinações com boa reprodutibilidade. O limite de detecção⁶⁰ foi da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹.

2.1.4- Ácido 2,4-Dicloro-fenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-Dicloro-fenoxiacético (2,4-D), Figura 4, é um herbicida utilizado na proteção de plantações ao redor do mundo como milho, cana-de-açúcar, arroz, café entre outros.

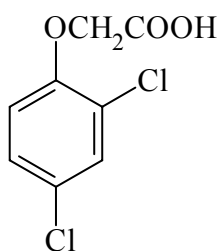


Figura 4. Estrutura molecular do 2,4-D

A toxicidade do 2,4-D em humanos é considerada de leve a moderada, classe toxicológica III. Entretanto, o poder carcinogênico do herbicida, já foi comprovado em ratos⁴⁷

Como se trata de um pesticida ácido e aniônico, sua sorção em solo é dada predominantemente por interações eletrostáticas em minerais com superfícies positivamente carregadas como óxidos de ferro. A sorção é também afetada pelo pH, principalmente devido ao efeito das cargas positivas variáveis dos minerais e da matéria orgânica. A contaminação de águas de solo pode ocorrer, caso haja solo com pouca matéria orgânica ou solo muito básico. Em geral, o 2,4-D apresenta pouca mobilidade no solo⁴⁷.

Métodos de determinação do 2,4-D incluem extração, pré-concentração, análise em amostras naturais de solo e águas utilizando técnicas cromatográficas e métodos de biosensores⁶¹. Até o momento não se tem conhecimento da eletroatividade do 2,4-D em eletrodos sólidos, de mercúrio ou pasta de carbono. No entanto, têm sido realizadas algumas modificações de superfícies eletródicas para a determinação eletroanalítica do 2,4-D.

Um exemplo da eletroanálise do 2,4-D foi a utilização de um eletrodo de pasta de carbono com 5% de um tipo de argila fluorhectorita

heteroestruturada⁶². Foram encontrados limites de detecção da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹. A técnica utilizada foi de voltametria de pulso diferencial com tempo de pré-concentração de 5 minutos em solução de tampão fosfato (pH = 7,4).

Outro trabalho mostra a determinação do 2,4-D por amperometria em eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirinato de cobalto. O limite de detecção encontrado⁶³ foi da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹.

2.1.5-glifosato

O glifosato (N-(fosfonometil) glicina), Figura 5, é um herbicida, sistêmico, não-seletivo, moderadamente tóxico (classe toxicológica II), utilizado no controle anual de ervas daninhas. Até o momento estudos mostram que o glifosato não tem poder carcinógeno ou mutagênico em animais e seres humanos. Efeitos levemente tóxicos têm sido apenas observados em pássaros selvagens e alguns organismos aquáticos⁴⁷.

O glifosato é moderadamente persistente em solo, com tempo médio de meia vida de 47 dias. É fortemente adsorvido na maioria dos solos, até mesmo em solos com pouca matéria orgânica. Portanto, menos de 2% do material aplicado é transportado para as fontes de água (rios, lagos, etc.). O glifosato também é adsorvido fortemente por matéria orgânica aquática e não sofre fotodegradação⁴⁷

No Brasil é extensamente utilizado em culturas de cana-de-açúcar. O glifosato é um herbicida ácido, mas comumente utilizado na forma de sal de isopropilamina.

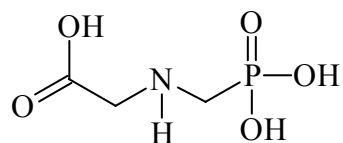


Figura 5. Estrutura Molecular do glifosato

O glifosato tem solubilidade relativamente baixa em água (1 a 8% em 25-100 ° C) e é insolúvel em solventes orgânicos. Isto é atribuído como resultado de um sistema forte e muito extensivo da ligação de hidrogênio dentro da estrutura cristalina na forma salina⁴⁷.

O glifosato apresenta três constantes de dissociação de próton distintas. Os valores do pKa para o glifosato em solução aquosa são 2,27, 5,58 e 10,25 respectivamente⁶⁴. A Figura 6 mostra um modelo da dissociação do glifosato.

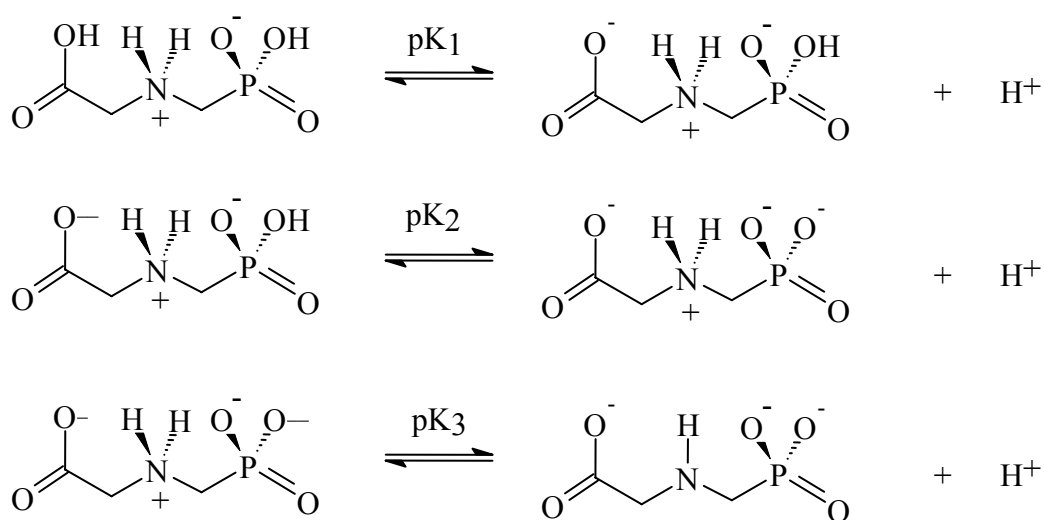


Figura 6. Modelo de dissociação do glifosato

Como mostrado na Figura 6 o glifosato é um ácido muito forte podendo ser convertido totalmente em sal somente através de reação com uma base apropriada.

Até o momento não se tem conhecimento de resposta eletroquímica do glifosato em eletrodos sólidos, de pasta de carbono ou mesmo em eletrodo de mercúrio.

Um exemplo na determinação direta do glifosato foi realizado em cromatografia de troca aniônica, integrada a uma técnica de amperometria⁶⁵. O limite de detecção foi de 50 mg L⁻¹.

Outro estudo foi à influência do glifosato (GLY) na adsorção de Cu²⁺ em argila heteroestruturada montmorilonita. A complexação do Cu²⁺ com GLY foi estudada pela técnica de voltametria de pulso diferencial de redissolução anódica. Foi verificado que a adsorção é diminuída drasticamente na presença de glifosato devido ao decréscimo de íons Cu²⁺ livre devido à formação de um complexo Cu-GLY (obstruindo a adsorção interlamelar de Cu²⁺) e devido ao efeito competitivo entre prótons e os íons Cu²⁺ pelas posições interlamelares⁶⁶.

2.1.6-Comaparação das principais características, propriedades e técnicas eletroanalíticas de determinação dos pesticidas estudados.

Neste tópico está represnetado pela Tabela 1 as principais características, propriedades e determinação eletroanalítica dos pesticidas em estudo.

Tabela 1. Principais características, propriedades e determinação eletroanalítica dos pesticidas estudados.

	paration metílico	paraquat	2,4-D	bentazon	glifosato
Tipo	Inseticida sistêmico	Herbicida piridínio	Herbicida sistêmico	Herbicida	Herbicida não seletivo
Toxicidade (EPA)	Alta (I)	Alta (I)	Leve (III)	Leve (III)	Moderada (II)
Massa molar (g/mol)	263,2	257,2	221,04	240,3	169,1
Sol.H ₂ O (mg L ⁻¹)	55-60	700.000	900	570	12.000
Presão de Vapor	1,3 mPa (20°C)	<0,1 mPa (20°C)	0,02 mPa (20°C)	0,46 mPa (20°C)	~0
pKa	—	—	*3,0	3,3	—
LD ⁴⁷ (mg/Kg)	157 (ratos)	35	375-600 (ratos)	>2500 (ratos)	5.600 (ratos)
Tempo de meia-vida	1 a 30 dias	1,5 a 13 anos	< 7 dias	< 2 semanas	47 dias
Kd	3,51-3,83	4,46	2,81	0,45	3,22-2,76
Técnicas eletroanalíticas	Polarografia e VC	SWV, VPD e redissolução catódica	VPD e amperometria	VPD, VC e SWV	Apenas cromatográficas
Tipo de eletrodo	Mercúrio, CPE+C-18, ECV	ECV, ECV+Náfion e microeletrodos	CPE+argila e ECV + porfirinato de cobalto	ECV	—
Limite de detecção (mol L ⁻¹)	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁸	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁹	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁷	10 ⁻⁵	—

Analisando os dados da Tabela 1, observa-se que os pesticidas que apresentam eletroatividade como paration metílico e o paraquat apresentam vários trabalhos em diversos tipos de eletrodos com diferentes técnicas de eletroanálise baseadas em reações de oxidação e redução direta dos analitos. Os trabalhos que apresentam menores limites de detecção geralmente se devem a passos de pré-concentração bem como o uso de materiais de troca iônica seguidos da determinação por redissolução. No entanto estes métodos geralmente envolvem alguma complexidade, bem como a não detecção de amostras em tempo real.

Por sua vez, os pesticidas que não apresentam eletroatividade em eletrodos comuns apresentam poucos (bentazon, 2,4-D) ou nenhum

(glifosato) trabalhos de determinação por técnicas eletroanalíticas. Desta forma os eletrodos modificados para a detecção eletroanalítica destes pesticidas ganham grande importância no desenvolvimento de sensores em amostras naturais.

Na seção a seguir será apresentada uma revisão geral do desenvolvimento de eletrodos modificados na determinação eletroanalítica de pesticidas.

2.2-ELETRODOS MODIFICADOS NA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS

Um dos fatores mais importantes que contribuíram para o desenvolvimento da eletroquímica analítica foi à descoberta de que superfícies de materiais eletródicos comuns, (Au, Pt, Hg, C, ligas metálicas, entre outros), podem ser modificadas química e fisicamente, ampliando as potencialidades analíticas dos métodos eletroquímicos.

Como mencionado no capítulo 1, em geral, a detecção de um pesticida por técnicas eletroanalíticas, só é possível se a substância apresentar eletroatividade⁵. No caso dos pesticidas que não apresentam eletroatividade, pode-se realizar uma derivatização química^{10,11} ou eletrodos modificados^{7,10,14,29-32,37,39}.

Muitos dos trabalhos na determinação de pesticidas utilizam eletrodos de mercúrio^{6,7,12-28}. No entanto, o uso e manuseio do mercúrio são cada vez mais restritivos. Eletrodos modificados aparecem como alternativa aos de mercúrio, tanto na ampliação da capacidade de análise de pesticidas por técnicas eletroquímicas bem como tornar possível a aplicação desses em

medidas *in-situ* e em campo.

Um eletrodo modificado tem sua superfície eletródica alterada com a função de gerar novas propriedades, diferentes daquelas existentes antes do procedimento de modificação⁶².

Os eletrodos modificados com polímeros condutores são interessantes do ponto de vista analítico na determinação de pesticidas devido a grande versatilidade de polimerização e obtenção de filmes, mudança das propriedades redox tanto pela variação do íon dopante bem como do analito e excelente estabilidade física e química.

Os inseticidas paration, paration metílico, fenitrothion, e azinphos metílico foram determinados por um eletrodo modificado com polipirrol por deposição eletroquímica em pH neutro³², apresentando limites de detecção de cerca de 1,0 mg L⁻¹.

O herbicida metamitron foi analisado por microeletrodo de fibra de carbono modificado com poli(3-metiltiofeno) com auxílio da técnica de voltametria de redissolução catódica, apresentando dependência com o tempo de pré-accumulação e pH do meio. O limite de detecção obtido³⁸ foi de $2,8 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹.

Os pesticidas isoproturon e carbendazim foram estudados em eletrodo de carbono vítreo modificado com polipirrol pela técnica de voltametria cíclica. Os parâmetros eletroquímicos foram otimizados em um máximo de sinal de corrente pelo desenvolvimento de um procedimento de redissolução voltamétrico conjugado em um sistema de cromatografia gasosa na determinação dos pesticidas. Foi observado um pico de oxidação o qual apresentou um máximo de corrente por volta de 1.3 V. Este pico foi

escolhido para análise de voltametria de onda quadrada de redissolução. Obteve-se limites de detecção de $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ para isoproturon e 5 ng mL^{-1} para o carbendazim. Os desvios padrão relativos para 5 amostras foram de 2,81% e 3,33% para isoproturon e carbendazim respectivamente. A aplicabilidade do método foi verificada em amostras naturais⁶⁷.

Os comportamentos eletroquímicos dos pesticidas dicofol (DCF), cipermetrin (CYP), monocrotofos (MCP), chloropirifos (CPF) e fosadona (PAS), foram investigados em eletrodo de carbono vítreo modificado com poli 3,4-ethileno-dioxitiofeno (PEDOT/ECV). Baseado no comportamento redox destes pesticidas foi desenvolvido um método de detecção e determinação destes pesticidas em níveis de traço acoplado a um sistema de cromatografia líquida. A técnica utilizada para analisar os pesticidas com uso do eletrodo modificado PEDOT/ECV foi voltametria de onda quadrada de redissolução. As melhores condições de análise foram alcançadas pela variação do tempo de acumulação e potencial de acumulação. As curvas de calibração dos pesticidas apresentaram linearidade no intervalo de concentração de $0,10\text{-}72,60 \text{ mug L}^{-1}$ para o DCF, $0,41\text{-}198,24 \text{ mug L}^{-1}$ para o CYP, $0,22\text{-}220,95 \text{ mug L}^{-1}$ para o MCP, $0,35\text{-}259,69 \text{ mug L}^{-1}$ para o CPF e $1,07\text{-}141,46 \text{ mug L}^{-1}$ para o PAS. O limite de detecção da técnica este entre $0,09$ e $1,0 \text{ mug L}^{-1}$ para os cinco pesticidas⁶⁸.

Uma metodologia desenvolvida na Embrapa Instrumentação Agropecuária possibilitou a determinação do herbicida imazaquin através da alteração da resposta voltamétrica da polianilina misturada em eletrodo de pasta de carbono⁶⁹. Parâmetros experimentais como a proporção de polímero na pasta, pH, e velocidades de varredura foram otimizadas.

Melhores resultados foram conseguidos com a mistura de 5% do polímero na pasta, em pH ácido (2,5), contendo a polianilina dopada na forma de sal de esmeraldina (PANI-ES). A velocidade de varredura das análises foi de 20 mV s^{-1} .

2.4-POLÍMEROS CONDUTORES

Neste tópico será apresentada uma revisão geral das principais desde o surgimento das principais características, propriedades e aplicações dos polímeros condutores polianilina e polipirrol no uso de sensores eletroanalíticos.

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977 por, F. Shirakawa com a colaboração dos professores A. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia) e A. Heeger (Universidade da Califórnia, Santa Bárbara), pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade, $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico intrínseco ($\sigma = 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)⁷⁰. Devido o sucesso da síntese do poliacetileno foi iniciada a linha de pesquisa de polímeros condutores. Em 2000, pelos seus trabalhos com polímeros condutores, F. Shirakawa, A. MacDiarmid e A. Heeger receberam o Prêmio Nobel em Química.

Os polímeros condutores têm gerado grandes interesses devidos às suas aplicações em baterias, dispositivos eletrocromáticos, sensores, etc. Polímeros condutores representam uma classe de "*metais sintéticos*" que combinam as propriedades químicas e mecânicas dos polímeros com as propriedades eletrônicas de metais e semicondutores^{70-73, 77}. Os polímeros intrinsecamente condutores mais comuns são polianilina, polipirrol, politiofeno, poliacetileno, poli(p-fenileno) e poli(p-fenileno sulfonado). Os esqueletos desses polímeros contem ligações duplas conjugadas, que exibem propriedades, como baixo potencial de ionização, alta afinidade

eletrônica e como resultado, podem ser facilmente reduzidos ou oxidados⁷⁴⁻⁷⁶.

As propriedades elétricas dos polímeros condutores podem ser alteradas de forma reversível em uma larga escala, desde isolante a condutor metálico. A condutividade pode ser aumentada muitas vezes por dopagem, utilizando substituintes que podem ser agentes oxidantes ou redutores, ou ainda radicais doadores ou aceptores de elétron. Esta dopagem é acompanhada por métodos químicos de exposição direta do polímero a agentes de transferência de carga (dopante) em fase gasosa ou solução, ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, uma vez que em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material. Os agentes dopantes podem ser, moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores. O processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica conhecidos como pólarons e bi-pólarons, os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade^{70,74-77}. Os elétrons deslocalizados em sistemas π ao longo da cadeia polimérica presentes nas estruturas dos polímeros condutores, são os que conferem propriedades condutoras ao polímero e proporcionam habilidade para suportar os portadores de carga, com alta mobilidade ao longo da cadeia^{70, 75,76}.

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPY) são dois dos mais estudados. A polianilina e seus derivados

constituem uma família de polímeros conjugados onde os orbitais *pz* do nitrogênio também contribuem para a conjugação. Estes polímeros apresentam características diferentes quando comparados com os demais sistemas policonjugados. Estas características estão associadas principalmente com centros básicos (amina e imina) na cadeia polimérica ⁷⁶.

2.4.1-Polianilina

A polianilina (PANI) é um dos polímeros condutores mais promissores para aplicações e, portanto, um dos compostos mais estudados. Foi sintetizada pela primeira vez por Lethby em 1862, por meio da oxidação eletroquímica da anilina em meio de ácido sulfúrico ^{73,74}. Este especial interesse, têm sido focalizado na PANI, por sua forma dopada possuir excelente estabilidade química combinada com níveis altos de condutividade elétrica que podem ser controlados, e seu monômero, anilina, é relativamente de baixo custo com polimerização a partir de uma reação direta de alto rendimento ^{70, 76-77}.

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição composta por *y* e (1-*y*) unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente química na forma de base (não dopada) é dada pela forma geral do tipo:

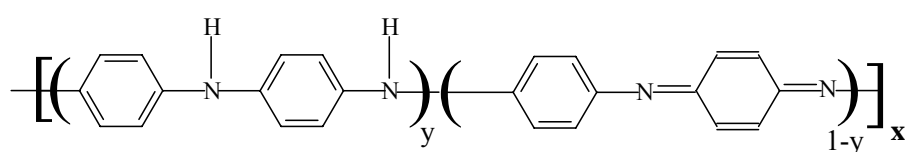


Figura 8. Estrutura molecular da polianilina^{70,77}

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) Os diferentes graus de oxidação da polianilina 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.

A polianilina e seus derivados formam uma classe de polímeros condutores porque podem ser dopadas por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados, para se obter o polímero na forma de sal de esmeraldina, PANI-ES (forma dopada)^{70, 74-79}.

A dopagem química da polianilina no estado esmeraldina é feita por protonação em solução ácida aquosa. A protonação da base esmeraldina PANI-EB (azul) em solução aquosa $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH aproximadamente = 1,0) produz um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza⁷⁰ ($\sigma = 1 - 5 \text{ S cm}^{-1}$ em pastilha sólida do polímero prensada) em relação à polianilina não dopada, levando à formação do sal, hidrocloreto de esmeraldina PANI-ES, (forma dopada de coloração verde). A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução aquosa básica. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a PANI alcança os maiores valores de condutividade. O grau de protonação da base

depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado, e o pH da solução dopante.

Estudos de ressonância paramagnética eletrônica mostram que a polianilina dopada é formada por cátions de radicais de poli(semiquinona) que originam banda de condução polarônica. O mecanismo de condução via pólaron na polianilina está representado na Figura 9⁸⁰.

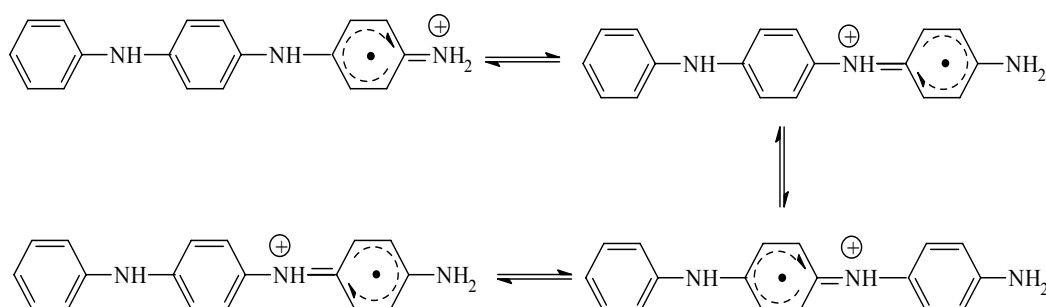


Figura 9. Modelo de transporte de carga polarônico da polianilina^{80,81}.

Os demais polímeros condutores possuem em geral íons carbono. Porém, o sal de esmeraldina difere destes, apresentando-se como um polímero, no qual a carga positiva reside primordialmente no nitrogênio.

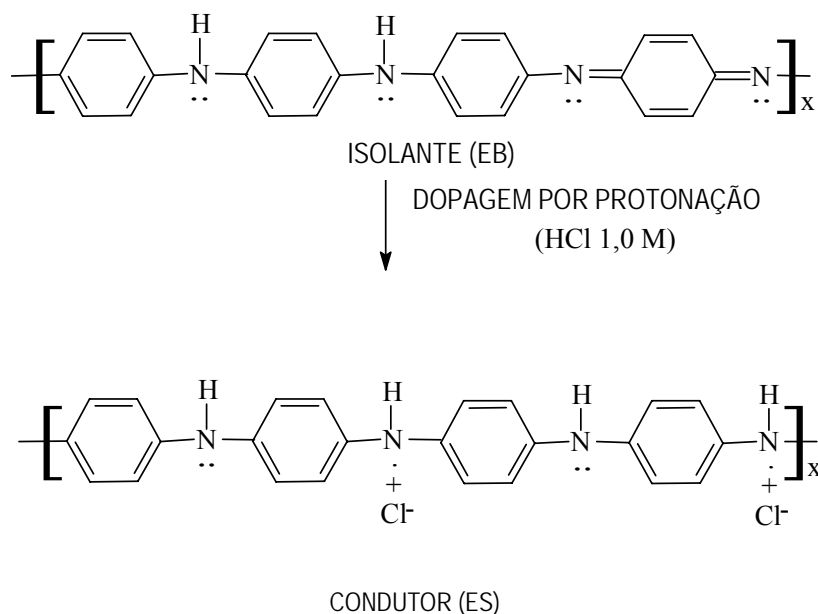


Figura 10. Estrutura molecular da PANI nos estados: não dopada e dopada^{70,76}

O tipo de dopante utilizado, (inorgânico, orgânico ou poliácido), influencia decisivamente na estrutura e propriedades da polianilina, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc⁷⁰.

A polianilina pode ser sintetizada através da oxidação química da anilina usando um oxidante químico apropriado, ou por oxidação eletroquímica sobre diferentes eletrodos. Em ambos os métodos, a reação é realizada em meio ácido e o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado.

O método de síntese química pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3) e diferentes ácidos (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 , poliácidos como poli(vinilssulfônico) e poli(estirenosulfônico), ácidos funcionalizados como canforssulfônico e dodecilbenzenossulfônico), sendo o mais utilizado o persulfato de amônio em solução aquosa de HCl (pH entre 0 e 2). Na síntese, a razão molar oxidante/monômero varia entre 1 e 4. Dentre os parâmetros que afetam o curso da reação de polimerização estão a relação molar monômero/oxidante, o tempo de reação, a temperatura do meio reacional e o tipo de dopante^{70, 76,77, 80}.

A polianilina analiticamente pura (> 99%), foi obtida por MacDiarmid et al.⁸¹, utilizando-se anilina em excesso, com uma razão molar monômero oxidante 4:1. Este método produz um pó verde escuro que após extensiva

caracterização foi classificado como sal de esmeraldina (ES), no qual 42% de todos os átomos de nitrogênio se encontram protonados, independente de serem amina ou imina. Este polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 - 0,5 mol L⁻¹) resultando na forma básica de esmeraldina (EB), que é um pó azul escuro com brilho metálico.

A polimerização da anilina é considerada oxidativa, entretanto o mecanismo de polimerização ainda não é bem conhecido, sendo limitada basicamente ao estágio inicial do processo. Para as demais etapas são necessários parâmetros cinéticos característicos de estudos de polimerização⁷⁷. O mecanismo de polimerização oxidativa⁸³ da anilina proposto está representado pela Figura 11.

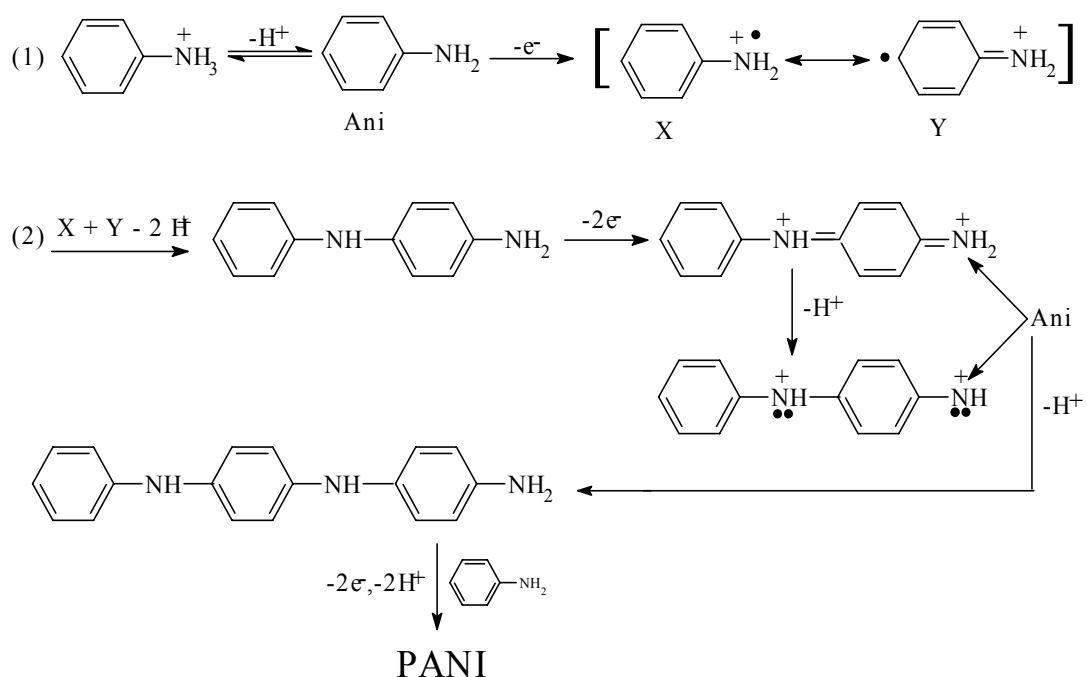


Figura 11. Proposta de mecanismo de polimerização da anilina⁸³.

A primeira etapa deste mecanismo envolve a oxidação da anilina da forma neutra a um radical-cátion, formando um dímero. O dímero tem menor potencial de oxidação que a anilina sendo oxidado logo após sua formação, gerando assim os íons diminium correspondentes, que por sua vez, sofrem ataque eletrofílico do monômero anilina, tanto por íons diminium e tanto como por íons nitrenium (gerado por desprotonação do íon diminium), iniciando o crescimento do polímero⁸³.

A polianilina também pode ser obtida através da síntese eletroquímica. Este método oferece algumas vantagens sobre o método químico convencional. O produto final apresenta maior grau de pureza além de não ser necessário uma extração da mistura solvente/agente oxidante/monômero ao final da reação⁷². A polimerização eletroquímica ocorre através da oxidação eletroquímica da anilina sobre um ânodo de metal inerte como platina, ouro, vidro condutor e carbono vítreo⁶⁸.

2.4.2-Polipirrol

O Polipirrol é um dos polímeros condutores mais estudados para diversos tipos de aplicações, mas tem sido entretanto, de menor importância tecnológica devido a seu alto custo quando comparado com o da polianilina.

O polipirrol pode ser sintetizado utilizando diversos tipos de oxidantes e também por via eletroquímica^{37,74}. A polimerização oxidativa ocorre com a formação do cátion radical intermediário, extremamente reativo, onde o acoplamento ocorre de maneira aleatória, apresentando um

grande número de defeitos e reticulações, além da falta de orientação entre as cadeias.

A síntese eletroquímica do polipirrol permite a obtenção de filmes, os quais apresentam-se no estado oxidado, isto é, no estado dopado. O nível de dopagem depende fortemente das condições experimentais utilizadas, como o valor do potencial aplicado, solvente, eletrólito de suporte, entre outros. A eletropolimerização do pirrol ocorre em um potencial moderadamente positivo ($E = 1,0$ a $1,3$ V) utilizando como referência eletrodo de calomelano saturado (SCE)⁷⁴.

O mecanismo de polimerização do polipirrol envolve a oxidação do pirrol a um cátion radical, o qual pode ligar-se a um outro cátion radical ou com uma molécula de monômero, seguida de uma transferência de carga. Nesta etapa são eliminados dois prótons, formando um dímero neutro. A reação continua como uma extensão desse oligômero, levando ao crescimento das cadeias poliméricas. O polímero resultante de uma polimerização eletroquímica apresenta acoplamento 2-5 preferencialmente, de acordo com o esquema ilustrado na Figura 12⁸⁴.

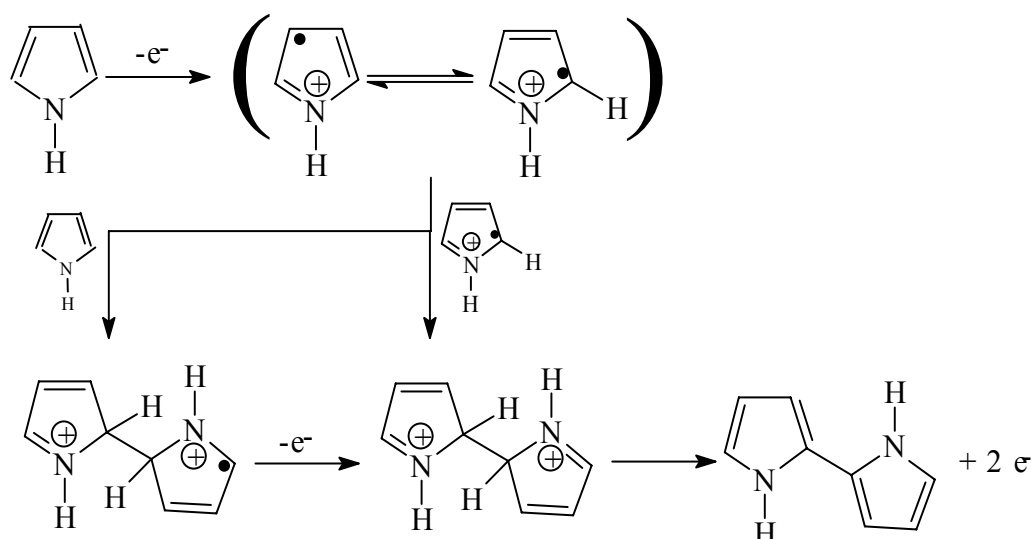
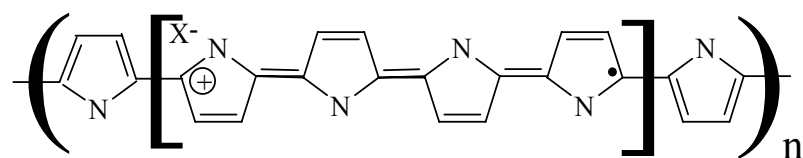
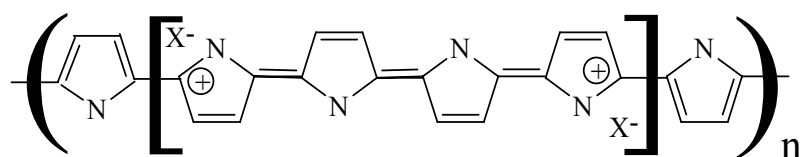


Figura 12. Mecanismo de polimerização do pirrol⁸⁴.

No polipirrol, uma alta concentração de dopante leva à formação de espécies polarônicas paramagnéticas. Com o aumento do grau de dopagem esses pólarons são convertidos a bi-pólarons, os quais se estendem sobre quatro anéis pirrólicos. O fragmento portador de carga, constituído de quatro anéis pirrólicos, pode viajar ao longo da cadeia através de um rearranjo das ligações duplas e simples^{79,85}.



Pólaron



Bipólaron

Figura 13. pólaron e bi-pólaron no polipirrol.

O polipirrol tem sido estudado em diversas aplicações como LED's⁷⁴, sensores químicos de solução, biosensores, e sensores de gás⁸⁶.

Técnicas de medida de corrente podem ser usadas quando o nível de corrente de oxidação ou de redução nas cadeias do polímero, podem variar devido à presença de um analito que pode atuar como um contra-íon na estrutura. A eficiência do processo depende da habilidade da incorporação do ânion⁸⁶. A Figura 14 mostra um esquema de redução e oxidação do polipirrol com a incorporação de um analito.

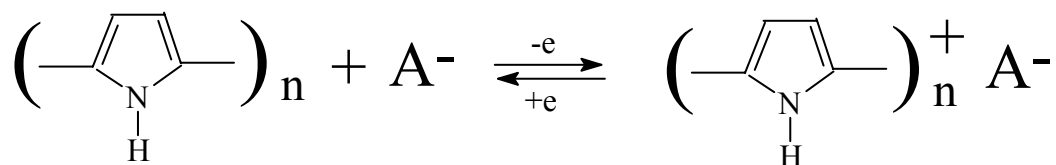


Figura 14. Mecanismo de oxidação e redução do polipirrol³²

Desta forma, utilizando eletrodos modificados com polímeros condutores torna-se possível à detecção de substâncias não-eletoativas que são incorporadas ao polímero na função de analito como no esquema mostrado acima³². A detecção do analito é observada pela alteração do sinal elétrico do eletrodo modificado utilizando técnicas eletroquímicas como as de voltametria.

2.5-TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

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 à análise de espécies em solução encontra uma ampla faixa de aplicações, incluindo o monitoramento ambiental, o controle de qualidade industrial e as análises biomédicas.

O desenvolvimento de ultramicroeletrodos, o acoplamento de componentes biológicos a transdutores eletroquímicos, o desenvolvimento das técnicas voltamétricas para análises de espécies químicas em baixas concentrações e o desenvolvimento de detectores em fluxo eficientes, entre outros, levaram a um aumento substancial da popularidade da eletroanálise.

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. Nas técnicas voltamétricas é utilizado um terceiro eletrodo denominado contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar.

Os métodos de varredura de potencial consistem na aplicação ao eletrodo de trabalho de um potencial variando continuamente com o tempo, o que conduz à ocorrência de reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas na solução (reações faradaicas), possivelmente à adsorção de espécies de acordo com o potencial e uma corrente capacitiva devido à dupla camada elétrica. A corrente observada é, portanto, diferente da corrente no estado estacionário. A sua principal utilização têm sido para diagnóstico de mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação de espécies presentes em solução e para a análise semi-quantitativa de velocidades de reações⁶².

2.5.1-Voltametria cíclica

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.

Em voltametria de varredura linear, a varredura de potencial é feita

apenas em uma direção, parando num valor escolhido E_f , por exemplo, para $t=t_1$ na Figura 15 e a direção da varredura pode ser positiva ou negativa. Em princípio, a velocidade de varredura tem qualquer valor ⁸⁷.

Em voltametria cíclica, ao atingir $t=t_1$, a direção de varredura é invertida e variada até E_{min} , e depois invertida e variada para $E_{máx}$, e assim sucessivamente, originando ciclos com diversas varreduras. O esquema básico que envolve a aplicação de uma varredura de potencial está representado na Figura 15.

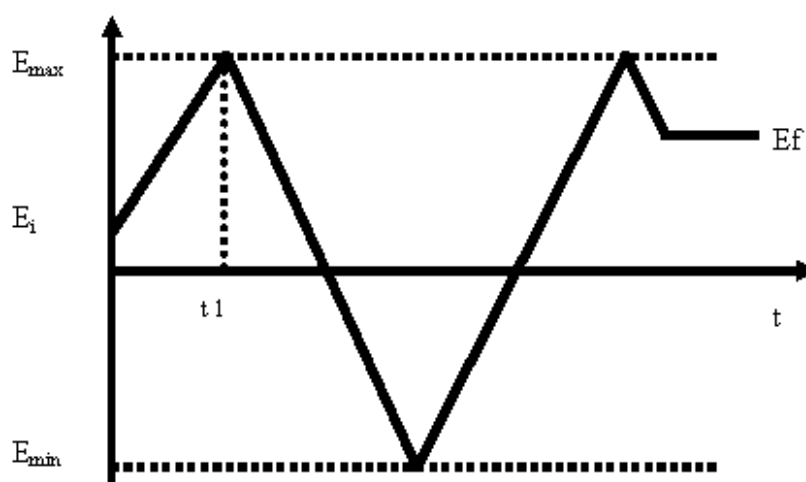


Figura 15. Potencial aplicado *em* função do tempo em voltametria cíclica, (E_i : potencial inicial, E_f : potencial final, $E_{máx}$: potencial máximo, E_{min} : potencial mínimo). Velocidade de varredura ⁸⁷ $v = dE/dt$.

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, $E_{máx}$
- o potencial mínimo, E_{min}
- o potencial final, E_f

Um exemplo de um voltamograma cíclico, ou seja, uma resposta de corrente medida em função do potencial para um sistema reversível é apresentado na Figura 16.

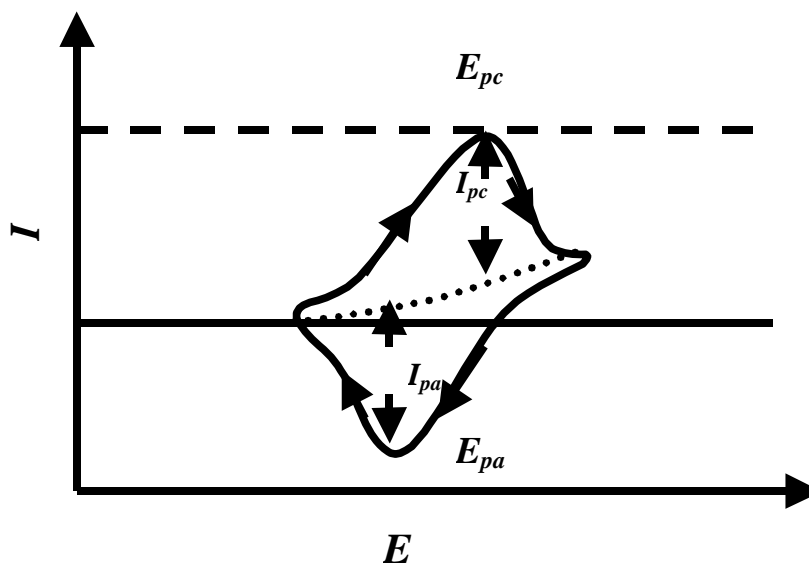


Figura 16. Voltamograma cíclico para um sistema reversível^{87,88}.

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

$$I = I_c + I_f = C_d (dE/dt) + I_f = vC_d + I_f \quad [1]$$

Pela equação 1 verifica-se que (I_c) $\propto v$ e sabe-se também que (I_f) \propto

$v^{1/2}$. Portanto, para velocidades de varredura muito elevadas, a corrente capacitiva deve ser subtraída da corrente total de modo a obter valores exatos das constantes de velocidade⁸⁷.

2.5.2-Voltametria de pulso diferencial (DPV)

A DPV é uma técnica que consiste em aplicar pulsos de potencial de amplitude sobre uma rampa linear de potencial. Em Voltametria de pulso diferencial escolhe-se um valor base de potencial onde não há reação faradaica e aplica-se ao eletrodo. O potencial base é aumentado entre os pulsos, com aumentos iguais. A corrente é medida imediatamente antes da aplicação do pulso e no final do pulso, registrando-se a diferença entre os pulsos. Figura 17 mostra a forma do pulso na voltametria de pulso diferencial (DPV).

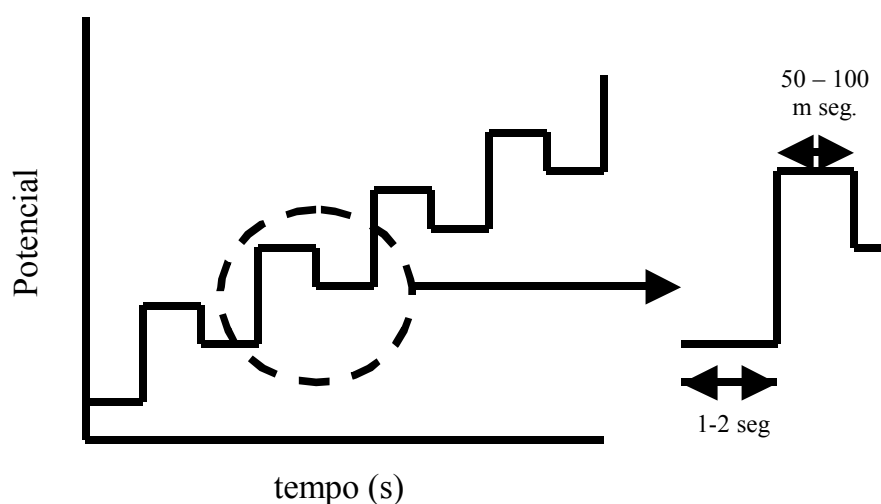


Figura 17. Diagrama da aplicação de pulsos na técnica de voltametria de pulso diferencial¹²¹.

A DPV é uma técnica diferencial com resposta semelhante à

primeira derivada de um voltamograma diferencial, isto é, um pico. O potencial de pico, E_p , pode ser identificado aproximadamente com $E_{1/2}$. Aumentando a irreversibilidade, E_p afasta-se de $E_{1/2}$ ao mesmo tempo em que se alarga a base do pico e sua altura diminui.

O voltamograma de pulso diferencial é, portanto um gráfico entre diferenças de correntes medidas e potenciais aplicados, (Figura 18).

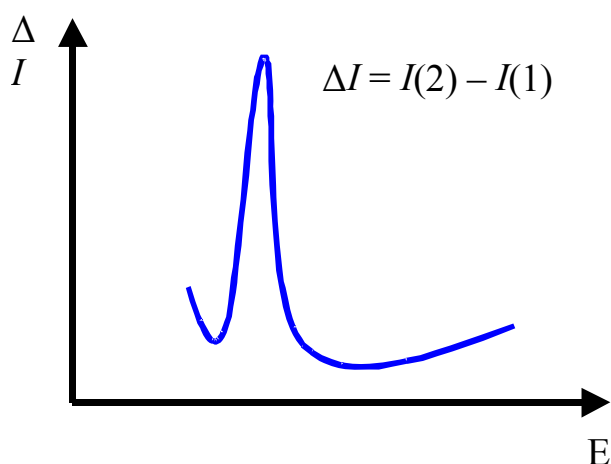


Figura 18. Resposta típica de um voltamograma de pulso diferencial⁸⁷.

Em eletrodos sólidos, melhores respostas são obtidas com o uso da DPV em relação à voltametria de pulso normal⁸⁷, especialmente envolvendo compostos orgânicos. Como estes geralmente são adsorvidos pelo eletrodo é possível que uma técnica diferencial discrimine os efeitos que são mais ou menos constantes antes e depois da aplicação dos pulsos.

2.5.3-Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV), é uma das técnicas

voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo.

Atualmente na SWV, a forma da curva de corrente-potencial é proveniente da aplicação de potenciais de altura ΔE_s (amplitude do pulso de potencial), que variam de acordo com uma escada de potencial com largura a (amplitude do pulso de potencial) e duração τ (período). Na curva de potencial-tempo, a largura do pulso ($\tau/2$) é chamada t e a frequência de aplicação dos pulsos é chamada de f e é dada por $(1/t)$. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) de forma diferencial e apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. Esta medida precede um tempo inicial (t_i) onde o eletrodo de trabalho é polarizado a um potencial onde a reação redox não ocorre⁸⁹.

A Figura 19 apresenta um detalhamento da forma de aplicação do potencial na SWV⁸⁹, com a definição dos parâmetros utilizados, enquanto que a Figura 20 apresenta os voltamogramas teóricos associados a: (a) um sistema reversível e (b) um sistema irreversível, com a separação observada das correntes direta, inversa e resultante (conforme indicado na Figura 20), sendo que ambos possuem perfis voltamétricos semelhantes aos que eram obtidos na polarografia de onda quadrada.

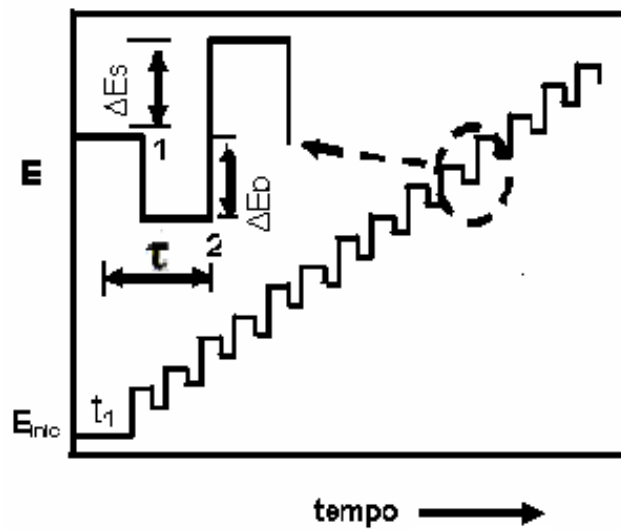


Figura 19. Forma de aplicação de potenciais na voltametria de onda quadrada, SWV⁸⁹.

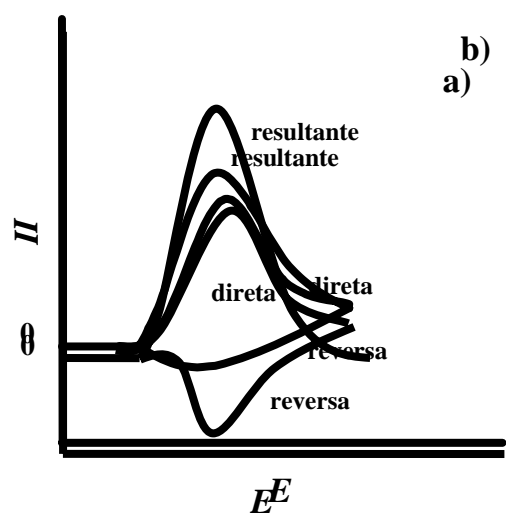


Figura 20. Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde: a) representa um processo redox de um sistema reversível, b) de um sistema irreversível⁸⁷.

As curvas de corrente-potencial apresentam perfil bem definido e são geralmente simétricas. Isto porque as correntes são medidas somente no final de cada semiperíodo e as variações na altura e largura do pulso de

potencial são sempre constantes, para um determinado intervalo de potenciais⁸⁹.

2.5.4-Espectroscopia de impedância eletroquímica.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo.

Em tais experimentos é utilizado um analisador de resposta de frequência, acoplado a uma interface eletroquímica, o qual mede a resposta na corrente do sistema, à medida que se altera a frequência de um sinal senoidal de entrada^{90,91}, $E = E_o \sin(\omega t)$ que é aplicada a uma amostra desconhecida, e a resposta é analisada através de uma correlação com a corrente resultante $I = I_o \sin(\omega t + \varphi)$, onde φ representa o deslocamento do ângulo de fase.

A Impedância é denominada de Z que é um vetor dado por:

$$Z = R - jX_c \quad [2]$$

onde $j = \sqrt{-1}$ e $X_c = 1/\omega C$ (reatância capacitiva, onde $\omega = 2\pi F$ e C a capacitância da dupla camada.

Observa-se portanto, que R é a parte real e $-jX_c$ a parte imaginária da impedância.

A impedância complexa correspondente, obtida variando-se o sinal alternado ω é representada pelo deslocamento do vetor $Z(\omega)$ com estes parâmetros, os módulos $Z_0 = E_0/I_0$ e o ângulo de fase φ ou com os valores reais e imaginários de impedância, como representada na Figura 21.

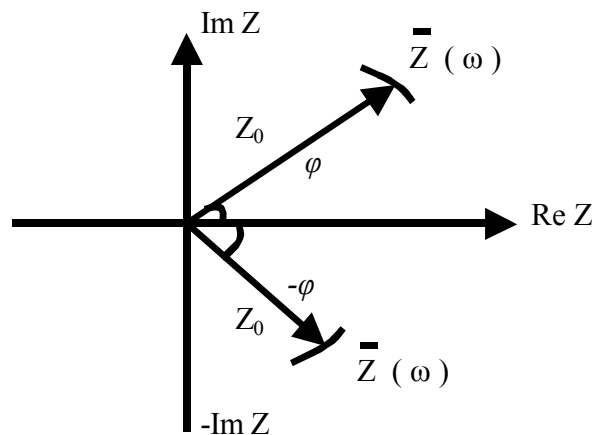


Figura 21. Representação vetorial da impedância complexa Z .

Um exemplo de um circuito equivalente simples de uma célula eletroquímica, uma resistência em paralelo com um capacitor (RC), é ilustrada na Figura 22. Entretanto, o espectro típico resultante é mostrado, consistindo em um semi-círculo no plano de impedância complexo, com oposição do imaginário correspondente $Z'' = -Im = Z_0 \text{ sen}(\omega)$, convencionalmente representado no eixo y , e o componente real $Z' = Re Z = Z_0 \text{ cos}(\omega)$ no eixo x .

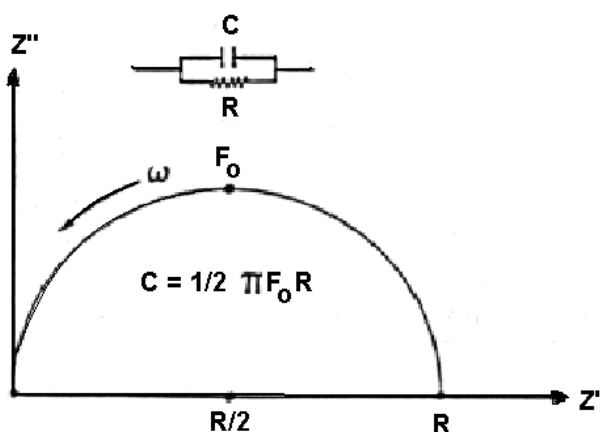


Figura 22. Representação esquemática da resposta da análise de impedância de um circuito RC paralelo.

A frequência ao topo do semi-círculo indica a condição de ressonância do circuito⁹², dada pela expressão $2\pi F_0 RC = 1$.

A espectroscopia de impedância é frequentemente utilizada para estudar filmes depositados em eletrodos, devido possibilitar se distinguir os diferentes processos de condutividade que ocorrem no material. Frequentemente os resultados são associados a um circuito elétrico, onde é possível distinguir e calcular parâmetros como: resistência do eletrólito, condutividade iônica, capacitância da dupla camada elétrica e resistência de transferência eletrônica⁹⁴.

Vários polímeros condutores como polipirrol, polianilina, politiofeno e seus derivados, preparados por síntese química ou eletroquímica, apresentam picos voltamétricos grandes e dissimétricos, seguidos de picos de corrente que são atribuídos ao efeito capacitivo. A espectroscopia de impedância têm sido uma técnica utilizada para caracterizar estes efeitos capacitivos⁹⁴.

O fato do efeito capacitivo ser proporcional a carga no polímero é compatível com a hipótese de formação de uma dupla camada iônica ao redor da cadeia polimérica ou ao redor dos grupos das cadeias. O aumento da carga na interface metal/eletrólito diminui a capacitância da dupla camada⁹⁴.

A baixa solubilidade da polianilina oxidada protonada (HCl), impede sua deposição por filme solúvel (casting). Este tipo de deposição só torna-se possível usando uma solução de base esmeraldina, o qual pode ser subsequentemente protonado.

Em análise de polímeros condutores em solução, observa-se diagramas de plano complexo que indicam a formação de semi-círculos, em regiões de alta frequência. Estes semi círculos, como na Figura 6, indicam a presença de um fenômeno capacitivo em paralelo com resistor, (RC paralelo). Este efeito capacitivo, é devido à transferência iônica na interface polímero/solução⁹⁴.

2.5.6 – Introdução à técnica de BIA (Batch Injection Analysis)

A técnica de BIA consiste em na utilização de uma cela eletroquímica de três eletrodos, onde volumes mínimos de soluções dos analitos são injetados diretamente à superfície do eletrodo de trabalho de modo contínuo, pelo período de tempo em que se varrem os potenciais durante as análises. Com isto, esta técnica torna possível a investigação de reações eletroquímicas utilizando volumes extremamente baixos de

soluções dos analitos. A eficiência da eletrólise atua como função do volume injetado.

A combinação da técnica de BIA com voltametria de onda quadrada possibilita a obtenção de resultados reprodutivos e contínuos com volumes de injeção de 100 μL . Esta combinação oferece a vantagem de altas velocidades de análise, (em tempos de até 1 segundo), boa seletividade e alta sensibilidade através da minimização da contribuição das correntes capacitivas^{95,96}.

A Figura 23 abaixo mostra o esquema interno de uma célula eletroquímica de BIA.

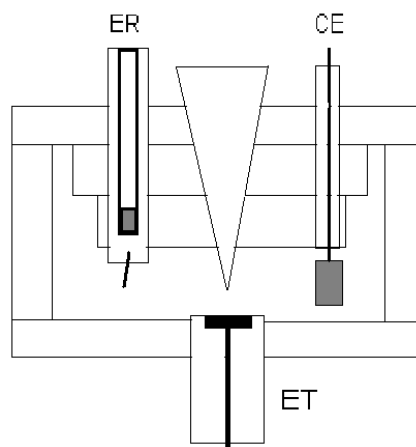


Figura 23. Esquema interno de uma célula eletroquímica de BIA.

A técnica de análise de fluxo descontínuo (BIA) pode ser facilmente combinada com métodos eletroanalíticos. Esta técnica envolve a injeção de uma alíquota de amostra com uma micropipeta em direção ao centro de um eletrodo de disco imerso em um grande volume de eletrólito suporte. Utilizando a voltametria de redissolução anódica em conjunto com a BIA

obtém-se quantificação em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ e uma velocidade de injeção de até 60 amostras por hora⁹⁷.

Um benefício particular dos pequenos volumes injetados, (menores de 100 μL), em um grande volume de eletrólito na célula é que o tempo de contato entre amostra e o eletrodo é muito reduzido. Os problemas de envenenamento do eletrodo são reduzidos quando comparados com outros sistemas. No entanto, para matrizes muito complexas como águas residuárias com altos níveis de surfactantes ou alguns tipos de efluentes industriais é necessário reduzir a contaminação ainda mais, o que pode ser feito pela utilização de eletrodos modificados por polímeros⁹⁷⁻⁹⁸.

3- OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o estudo das interações físico-químicas entre os polímeros condutores polianilina e polipirrol e com alguns pesticidas bem como o desenvolvimento de eletrodos modificados para a detecção desses pesticidas, por técnicas eletroanalíticas.

Dois tipos de eletrodos são utilizados como base para a modificação, o eletrodo de carbono vítreo e o eletrodo de pasta de carbono (grafite + óleo mineral). Três procedimentos de modificação são avaliados: 1) eletrodeposição na superfície do eletrodo de carbono vítreo e de pasta de carbono; 2) mistura do polímero em pó com a pasta de carbono; e 3) síntese do polímero *in-situ* ao substrato de grafite, formando um compósito a ser utilizado no eletrodo de pasta.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- (i) avaliar a eletroatividade dos pesticidas em eletrodo de carbono vítreo; utilizando as técnicas de Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial;
- (ii) avaliar as interações e efeito de dopagem dos pesticidas nos polímeros condutores;
- (iii) desenvolver eletrodos modificados com polímeros condutores;
- (iv) avaliar a eletroatividade, sensibilidade e seletividade dos eletrodos modificados e estabelecer as condições ótimas para análise dos pesticidas, considerando-se a resposta com o pH da solução, tipo de técnicas de varredura e o efeito de substâncias interferentes através de técnicas eletroanalíticas como voltametria cíclica e de pulso diferencial;

- (v) avaliar as interações e efeito de dopagem dos pesticidas nos eletrodos modificados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- (vi) avaliar o uso da metodologia de análise por injeção de fluxo descontínuo (BIA) na determinação de pesticidas utilizando os eletrodos desenvolvidos neste trabalho.

4-MATERIAIS E MÉTODOS

4.1-MATERIAIS E REAGENTES

Os monômeros anilina e pirrol, foram obtidos da Merck e destilados à vácuo para eliminação dos oligômeros solúveis, os quais podem intrefirir no rendimento da síntese.

Os pesticidas (Padrão Analítico) foram obtidos da Riedel Haidën. Foram preparadas soluções estoque de 2000 mg L^{-1} em etanol as quais foram conservadas em refrigeração em frascos escuros protegidas da luz. As soluções dos pesticidas para as análises foram obtidas através da diluição da solução estoque em água ultra pura, milli-Q system (Millipore).

Os eletrólitos suporte utilizados foram o tampão fosfato 0.01 mol L^{-1} , (pH = 6,9); acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,2) e ácido acético $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, (pH = 3,00). O pH foi ajustado no valor desejado, através da adição de ácido acético à solução de acetato de sódio. O pH das soluções foi medido com um analisador Analion modelo PM-608.

Para a confecção dos eletrodos de pasta de carbono foi utilizado o grafite em pó da Fisher.

As análises de UV-visível foram realizadas em um espectrofotômetro de ultravioleta da Shimadzu modelo UV-1601 PC.

Para as análises voltamétricas com os eletrodos de trabalho de pasta de carbono ou de carbono vítreo utilizou-se um potenciostato-galvanostato EG&G/PARC, modelo 283 controlado pelos programa M270, com cela eletroquímica de vidro de capacidade de 50 mL e configuração de

três eletrodos [fio de platina em espiral como auxiliar e calomelano saturado (ECS), como referência].

Antes de cada análise, as soluções foram deaeradas com borbulhamento de gás N₂ por 10 minutos.

Na análise de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado um analisador de resposta de frequência Solartron Modelo 1260. As análises foram realizadas em sistema de três eletrodos: Eletrodo de trabalho de carbono vítreo recoberto com PANI-EB ou pasta de carbono modificado com PANI sintetizada *in-situ* juntamente com o substrato de grafite (CPE3-EB) versus eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) com eletrodo auxiliar de platina em espiral.

Para análise pelo método de BIA (Batch-Injection Analysis) foi utilizado um potenciostato-galvanostato multicanal da AUTOLAB[®].

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios da Embrapa Instrumentação agropecuária, em São Carlos, com exceção dos experimentos de impedância eletroquímica e BIA que foram realizados nos laboratórios de Eletroquímica da Universidade de Coimbra e Eletroquímica e Corrosão do Instituto Pedro Nunes (IPN), em Coimbra, Portugal.

Demais reagentes utilizados foram de padrão analítico.

4.2- PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1-Avaliação da eletroatividade dos pesticidas

Para o desenvolvimento de um sensor baseado em métodos eletroquímicos, inicialmente é necessário o conhecimento da “eletroatividade” dos analitos em eletrodos convencionais como os de carbono vítreo, platina, mercúrio, etc. Entende-se como “eletroatividade” o aparecimento de reações redox características decorrente dos processos de oxidação e ou redução na superfície do eletrodo quando é aplicado um potencial ou uma corrente elétrica.

Neste experimento, a eletroatividade dos pesticidas foi verificada utilizando uma cela de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um eletrodo de carbono vítreo polido versus um eletrodo de referência de calomelano saturado e contra eletrodo de platina em espiral

O eletrodo de trabalho foi preparado através de um disco de carbono vítreo (0,8 cm diâmetro e 5 mm de altura) o qual foi conectado por solda de estanho a um fio de cobre (0.5 mm de diâmetro e 150 mm de altura) e encapsulado com resina acrílica em um revestimento de Teflon®. O fio de cobre foi protegido e fixado por um tubo de vidro com ilustra a Figura 24.

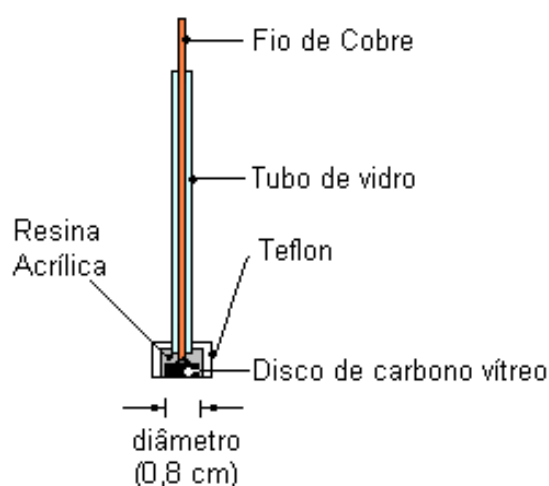


Figura 24. Esquema do eletrodo de carbono vítreo.

Os espaços vazios entre o encapsulamento de vidro e Teflon® foram preenchidos com uma resina acrílica. A superfície do eletrodo foi polida usando uma politriz mecânica inicialmente com lixas 600 e no final em alumina e sobre um disco macio de feltro, para o polimento mais fino. O eletrodo foi polido após cada determinação e mantido em água destilada nos intervalos entre a execução dos experimentos.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) Com variação da velocidade de varredura, pH e eletrólito suporte. A voltametria de pulso diferencial (DPV), com altura de pulso de 50 mV, foi utilizada para estabelecer as condições de procedimento eletroanalítico na determinação do paration metílico e do paraquat. Os experimentos foram obtidos em soluções dos pesticidas variando as concentrações de 0 a 10 mg L⁻¹. As amostras foram deaeradas com borbulhamento de gás de nitrogênio durante 15 minutos antes das medidas de DPV. O efeito do envenamento da superfície foi analisado por meio da

obtenção de voltamogramas subseqüentes em cada amostra. Variou-se a velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} e o pH de 3,00 (ácido acético 0,01 mol L^{-1}) a 7,00 (acetato de sódio 0,01 mol L^{-1}). Os limites de detecção foram estimados por meio de um procedimento de adição padrão.

Foram realizadas medidas também com um eletrodo de carbono vítreo com filme fino de PANI eletropolimerizado por voltametria cíclica. No procedimento de síntese foi utilizado uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e anilina 0,1 mol L^{-1} . Foram realizados 5 ciclos de varredura de potencial no intervalo de -0,25V a 0,75V com velocidade de 100 mV s^{-1} . A PANI obtida na síntese foi desdopada através de 4 repetições de 20 ciclos em soluções diferentes de acetato de sódio 0,01 mol L^{-1} nas condições de velocidade e intervalo de potencial da síntese.

Após a desdopagem da PANI foram realizadas medidas em soluções dos pesticidas paraquat (PQ), paration metílico (PM) e bentazon (BZ) em eletrólito suporte de acetato de sódio 0,01 mol L^{-1} .

4.2.2- Estudo de interação dos pesticidas com os polímeros condutores PANI e PPY

Para o desenvolvimento de sensores baseados em polímeros condutores é necessário inicialmente caracterizar as interações entre os polímeros e o analito.

Para avaliar o grau de interação entre os polímeros condutores polianilina e polipirrol, obtidos por síntese química, com os pesticidas ácido

2,4-Dicloro-fenoxiacético (2,4-D), bentazon (BZ), paration metílico (PM) e paraquat (PQ) foi realizado inicialmente um estudo de cinética de sorção.

4.2.2.1-Síntese dos polímeros condutores

Para as sínteses químicas da polianilina e do polipirrol foram preparadas soluções de 250 mL ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de cada um dos monômeros em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e duas soluções de 250 mL de persulfato de amônio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, (razão monômero:oxidante 4:1). As soluções dos monômeros foram mantidas em dois frascos de Becker em banho de gelo, sob agitação magnética. As soluções de persulfato foram adicionadas por gotejamento com auxílio de uma bureta. As sínteses foram mantidas sob agitação pelo período de 4 horas. Os polímeros (em pó) resultantes da síntese foram filtrados á vácuo com auxílio de um funil de Buckner e em seguida lavados em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A polianilina desdopada, (PANI-EB), foi obtida a partir da polianilina dopada (PANI-ES), com utilização de uma solução de NH_4OH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação por 24 horas.

4.2.2.2-Estudos de cinética de sorção entre os polímeros condutores e os pesticidas

Para o estudo da cinética de sorção foram preparadas soluções dos pesticidas com concentração 10 mg L^{-1} em meio aquoso (pH~6,9) e em meio ácido (pH = 3,0). Foram realizadas adsorções destes pesticidas em temperatura ambiente ($T \sim 25^\circ\text{C}$) nos materiais (PANI-EB, PANI-ES e PPY)

levando-se em consideração uma proporção de 50 mg do material para 25 mL de solução de pesticida. Os estudos foram realizadas em duplicata dentro de erlenmeyer de 50 mL de capacidade, sendo estes tampados e protegidos da luz.

Periodicamente, foram retiradas amostras do sobrenadante e as concentrações dos pesticidas em solução determinadas por espectrofotometria de UV-visível, por um período de até 98 horas.

As concentrações foram determinadas por meio de curvas de adição padrão, que forneceram curvas de calibração da absorbância no comprimento de onda característico de cada pesticida, em função da concentração. Os comprimentos de onda característicos para cada pesticida foram: 2,4-D: 200 nm; paration metílico: 277 nm; p-nitrofenol: 317 nm; paraquat: 258 nm e bentazon: 224 nm. As concentrações dos pesticidas utilizadas nas adições padrão foram 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹.

4.2.2.3-Efeito de dopagem da polianilina em Lâminas de vidro com a adição dos pesticidas

Inicialmente a uma PANI-EB obtida por síntese química de razão 1:1, (monômero: oxidante), foi solubilizada em meta-cresol para obtenção de uma solução 1x10⁻³ mol L⁻¹.

Para a deposição da PANI-EB, foram mergulhadas cinco lâminas de vidro com 2,0 cm de altura e 1,0 cm de largura em um copo de Becker contendo a solução do polímero. As lâminas presas por um suporte foram deixadas na solução por 3 minutos sendo posteriormente retiradas e secas ao ar.

A avaliação do efeito de dopagem foi realizada por espectrofotômetro de UV-visível da Shimadzu com varredura de 300 a 1000 nm⁻¹.

Posteriormente, as lâminas foram mergulhadas em soluções de: HCl 1,0 mol L⁻¹ e dos pesticidas 2,4-D, bentazon, glifosato e paraquat em concentrações de 10 mg L⁻¹ por 24 horas, retiradas das soluções e secar ao ar. Realizou-se a análise de UV-visível utilizando o mesmo procedimento para a caracterização do filme de PANI-EB.

4.2.3- Estudos voltamétricos utilizando eletrodos de pasta de carbono

Eletrodos de pasta de carbono possuem grandes vantagens do ponto de vista analítico devido suas características como simplicidade de preparação e montagem e fácil renovação de superfície. Outra vantagem é a possibilidade de incorporar à pasta diversos agentes modificadores. Neste trabalho foram avaliados três tipos de eletrodos de pasta. O primeiro contendo apenas pasta de carbono, o segundo de uma mistura física de polímero condutor à pasta e um terceiro de um compósito de grafite e polímero condutor.

4.2.3.1-Construção dos eletrodos de pasta modificados

Os eletrodos de pasta de carbono foram preparados utilizando uma mistura de 25% (m/m) de óleo mineral ultrapuro (Schering-Plough) em 75% (m/m) de pó de grafite (Fisher).

As misturas de pasta foram homogeneizadas em almofariz de ágata por cerca de 10 minutos e posteriormente inseridas em seringas do tipo de injeção de insulina com capacidade de 1,0 mL, conforme ilustrado na Figura 16. O eletrodo é constituído de uma seringa com haste de plástico e um fio de cobre que faz o contato elétrico com a pasta de carbono. Os eletrodos foram armazenados sob refrigeração para uso posterior.

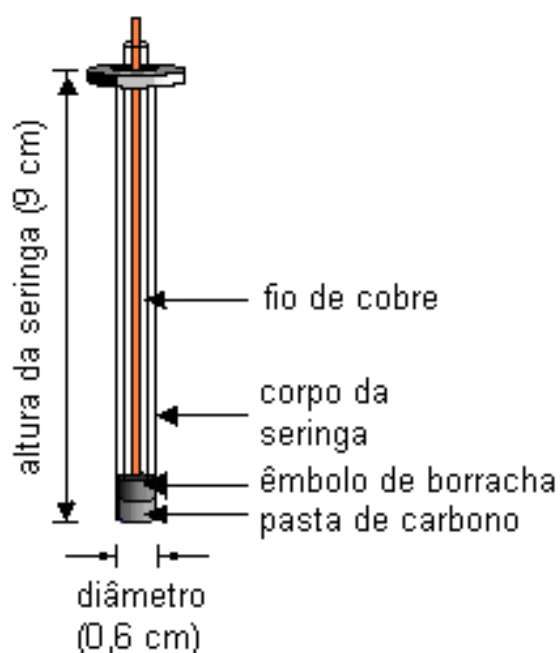


Figura 25. Esquema do eletrodo de trabalho.

Os eletrodos modificados foram obtidos utilizando três estratégias distintas de modificação com o polímero condutor polianilina, conforme ilustrado na Figura 26.

O eletrodo denominado de CPE1, foi obtido pela eletropolimerização da polianilina na superfície do eletrodo CPE, por voltametria cíclica (5 ciclos) com o eletrodo CPE em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, varredura de potenciais entre $-0,25$ e $+0,75 \text{ V}$ a velocidade de 100 mV s^{-1} .

Os eletrodos CPE2 foram preparados pela adição física de 5% de polianilina na forma desdopada (PANI-EB) previamente sintetizada CPE2-EB (base esmeraldina) e na forma dopada CPE2-ES (sal de esmeraldina) respectivamente. Já os eletrodos CPE3-ES e CPE3-EB foram preparados pela adição de um compósito resultante da síntese da PANI *in-situ* ao substrato de grafite. O procedimento da síntese do compósito consiste na síntese da PANI (seção 4.2.2.1) adicionando ao meio reacional o pó de grafite na proporção em massa grafite/anilina (90/10). Como o rendimento da síntese química é em torno de 50 % foi considerado que o compósito tem razão grafite/PANI (95/5) em massa. O compósito foi posteriormente desdopado para obtenção da PANI-EB (CPE3-EB).

A Figura 17 apresenta o esquema ilustrativo dos eletrodos modificados na mistura da pasta, (b e c), e pela eletrodeposição de um filme fino de PANI (a). No caso dos eletrodos CPE, CPE2 e CPE3, as superfícies foram renovadas após cada varredura de potencial passando a superfície do eletrodo em uma folha de papel. No caso do eletrodo CPE1, cada medida foi realizada em um novo filme eletrodepositado.

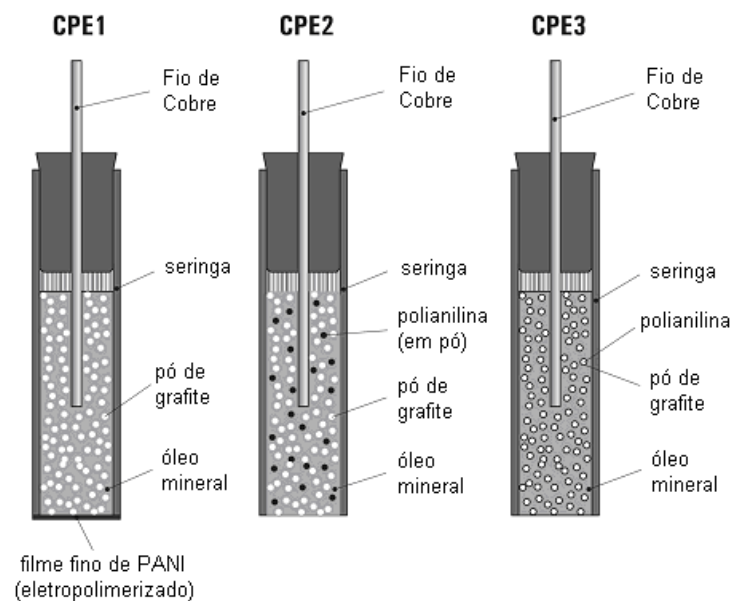


Figura 26. Esquemas ilustrativos dos eletrodos de pasta modificados com polímero condutor.

Para efeito de comparação foram testados eletrodos de pasta modificados com o polímero condutor polipirrol (PPY). Neste caso foram utilizados os eletrodos com mistura física de 5% de PPY à pasta (CPE2-PPY) e pela síntese química de PPY *in-situ* ao substrato de grafite na proporção de 5% (CPE3-PPY). O rendimento estimado da síntese foi de 50%. A forma de preparo dos eletrodos foi idêntica à descrita para os eletrodos modificados com polianilina (CPE2-ES e CPE3-ES), conforme descrito na Figura 26.

4.2.3.2-Determinação voltamétrica dos pesticidas utilizando os eletrodos de pasta modificados

Foram realizadas medidas voltamétricas dos pesticidas 2,4-D, glifosato, bentazon, paraquat e paration metílico, com os eletrodos modificados com polianilina e polipirrol.

Para os eletrodos modificados com polianilina na forma desdopada (CPE2-EB e CPE3-EB) e polianilina dopada (CPE2-EB e CPE3-EB) foram realizadas medidas com os herbicidas 2,4-D, glifosato, e bentazon pela técnica de voltametria cíclica em acetato de sódio, (pH = 6,23) e ácido acético, (pH = 3,0), respectivamente na concentração de 0,01 mol L⁻¹. As concentrações dos pesticidas foram variadas de 0 a 50 mg L⁻¹. A velocidade de varredura utilizada foi de 100 mV s⁻¹, com incremento de 4 mV e intervalo de potencial de -0,25 a 0,75 V.

Para os eletrodos modificados com polipirrol (CPE2-PPY e CPE3-PPY), foram realizadas medidas com os pesticidas 2,4-D, glifosato, bentazon, paration metílico e paraquat. Utilizou-se a técnica de voltametria cíclica em acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹, (pH = 6,8). A concentração dos pesticidas em solução foi variada de 0 a 50 mg L⁻¹. A velocidade de varredura foi de 100 mV s⁻¹, com incremento de 4 mV e intervalo de potencial de -0,4 a 1,0 V. No caso do eletrodo CPE1 (polianilina eletrodepositada na superfície do eletrodo de pasta de carbono) foram realizadas medidas apenas com o pesticida 2,4-D.

4.2.4- Caracterização das interações entre os pesticidas e os polímeros condutores por IES

Foram realizadas medidas com o eletrodo de carbono vítreo modificado com polianilina em soluções contendo 50 mg L^{-1} dos pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon em eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para a obtenção dos espectros de impedância nos potenciais de 0 V; 0,3 V e 0,6 V análise. As análises foram realizadas no eletrólito suporte e nas soluções contendo os pesticidas nos tempos $t = 0$ e $t = 24$ horas. O intervalo de frequência utilizado foi de 65,5 kHz a 100 mHz. Utilizaram-se 10 pontos por década e uma amplitude de sinal de 10 mV. O equipamento utilizado foi analisador de resposta em frequência Solartron modelo 1260.

Inicialmente o filme de polianilina foi polimerizado eletroquimicamente na superfície de um eletrodo de carbono vítreo, pela técnica de voltametria cíclica. A solução utilizada na síntese foi a de anilina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o eletrodo de referência foi o de calomelano saturado (SCE) e o contra eletrodo foi um fio espiral de platina. O filme foi obtido através de cinco varreduras de 200 mV s^{-1} com intervalo de potencial entre -0,2 a 0,75 V e após a síntese o eletrodo foi lavado em água purificada em sistema miliQ.

Para efeito de comparação foram realizadas também medidas de impedância eletroquímica com o eletrodo CPE3-EB quando em contato com os pesticidas.

4.2.5-Determinação eletroanalítica dos pesticidas por "Batch-Injection Analysis" (BIA)

O método de BIA têm sido utilizado com sucesso na detecção de traços de metais em amostras naturais mas não há, até o momento, o relato de sua utilização em estudos de pesticidas. Neste experimento, o método de BIA foi avaliado, visando a sua aplicação para a medida do paraquat, glifosato, bentazon e 2,4-D. Parâmetros como velocidade de varredura, tempo e volume de injeção de amostra, eletrólito suporte, presença de surfactantes, bem como modificadores de superfície, foram avaliados. Nas sub-seções a seguir são apresentados os procedimentos experimentais nas medidas com os dois eletrodos modificados utilizados.

4.2.5.1-Utilização do eletrodo de carbono vítreo modificado

Foram analisadas soluções de 0 a 10 mg L⁻¹ do pesticida paraquat em eletrólito suporte de tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ (pH = 6,9) pela técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), em uma célula eletroquímica de BIA. O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de carbono vítreo polido. Foram testadas modificações de superfície como recobrimento por Náfion[®] com e sem mercúrio eletrodepositado.

Uma membrana de troca iônica foi depositada pela adição de uma gota de solução de 5% de Nafion em DMF à superfície do eletrodo. O filme de Náfion foi seco ao ar.

A eletrodeposição de mercúrio no eletrodo modificado com Náfion foi realizado através da injeção de um volume de 10 µL de uma solução 0,1 mol

L^{-1} de Hg_2Cl_2 na célula de BIA utilizando três varreduras suscetivas de potencial de -0,2 a -1,0 V em velocidade de $0,5 V s^{-1}$ por voltametria de onda quadrada.

Os voltamogramas de onda quadrada foram obtidos utilizando uma célula de BIA com velocidade de varredura de $0,5 V s^{-1}$, frequência de 250 Hz e incremento de 2,0 mV e calomelano saturado como eletrodo de referência.

4.2.5.2-Utilização do eletrodo de pasta de carbono modificado com polianilina (CPE3-EB).

As medidas foram realizadas com os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon. Inicialmente foi necessária a adaptação do eletrodo CPE3-EB à cela eletroquímica de BIA, através da utilização de êmbolo de borracha de uma seringa de insulina, fixada com auxílio de uma fita Teflon contribuindo para a vedação do sistema.

O procedimento experimental de análise foi análogo ao empregado na determinação do paraquat. A Figura 27 mostra uma foto do sistema utilizado, com a cela e o eletrodo de pasta modificado.

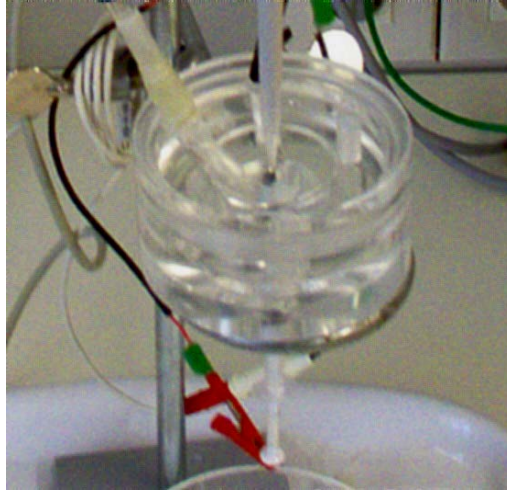


Figura 27. Foto da cela com o eletrodo de pasta modificado.

5-RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DOS PESTICIDAS COM ELETRODOS DE CARBONO VÍTREO

A eletroatividade, dos pesticidas paration metílico e paraquat, foi avaliada inicialmente em eletrodos de carbono vítreo por voltametria cíclica e de pulso diferencial, conforme apresentado a seguir. Pela análise dos voltamogramas para os diferentes pesticidas foi verificado que apenas os pesticidas paration metílico, paraquat e bentazon apresentaram alguma reação redox, (eletroatividade), na superfície no eletrodo de carbono vítreo. Entretanto, o processo de oxidação observado para o bentazon mostrou uma forte adsorção com contaminação interna da superfície do eletrodo, fazendo necessário um polimento excessivo da superfície para sua limpeza. Desta forma, não foram feitas medidas sistemáticas como o bentazon e em eletrodo de carbono vítreo.

5.1.1-Análise dos resultados na determinação do paration Metílico

Os resultados de voltametria cíclica obtidos com o pesticida paration metílico, (Figura 28), apresentaram um par redox reversível em $-0,18\text{ V}$ e $0,25\text{ V}$ e um segundo pico de redução irreversível em $-0,75\text{ V}$.

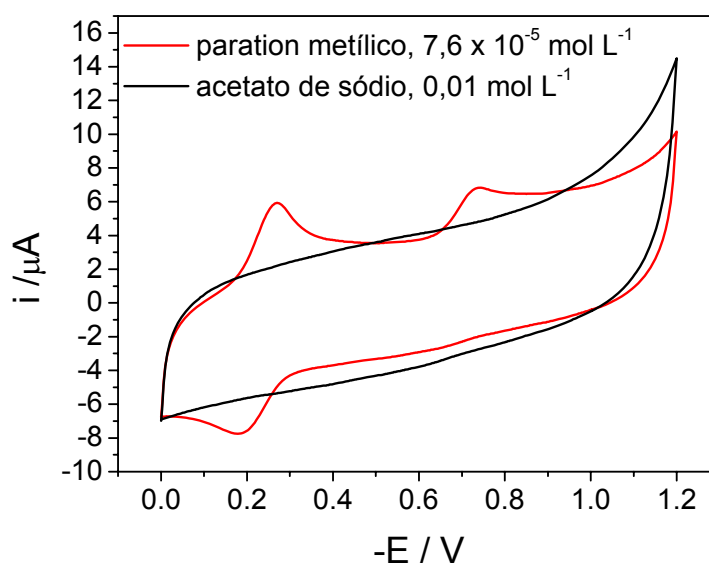
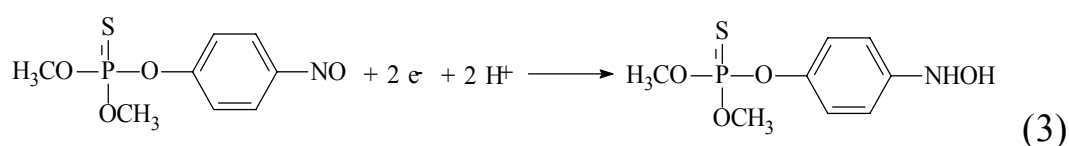
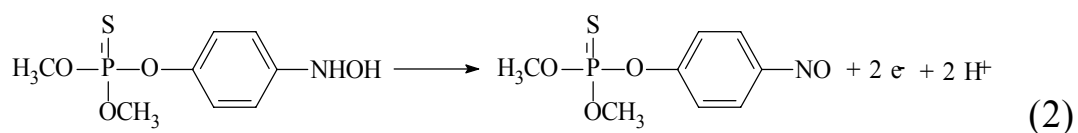
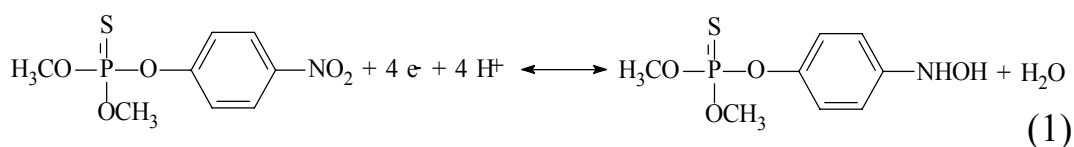


Figura 28. Voltamograma cíclico do paration metílico, ($7.6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em acetato de sódio, (0.01 mol L^{-1}), pH 7,0 comparado com o voltamograma do branco (apenas o eletrólito). Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV . Eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

O pico irreversível corresponde à redução do grupo nitro para o grupo hidroxilamina (reação 1) e os picos redox reversíveis são atribuídos a um processo de transferência de dois elétrons (reações 2 e 3), conforme apresentado abaixo⁹⁹.



Voltamogramas de pulso diferencial, obtidos com varredura no sentido catódico, (Figura 29), apresentaram resultados coerentes com os obtidos por voltametria cíclica e outros trabalhos da literatura^{8,99,50-54}. Inicialmente foi verificada a presença de um pico em -0.7 V devido a eletro-redução do grupamento NO_2 (pico A). Subsequentes varreduras sem a renovação da superfície do eletrodo apresentaram um segundo pico em -0.2 V (pico B). Este novo pico foi atribuído a um produto da redução do NO_2 , um derivado hidroxilamina⁵⁰, conforme descrito anteriormente. Contudo, o pico catódico em -0.7 V (pico A) é mais interessante para aplicações analíticas e foi escolhido para o procedimento da determinação do paration metílico.

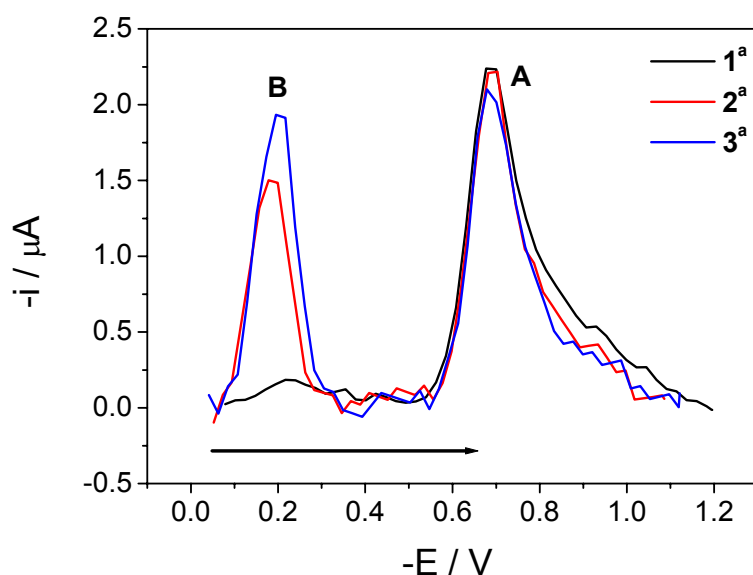


Figura 29. Voltamogramas de pulso diferencial do paration metílico, ($7,6 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) em acetato de sódio $0,01$ mol L^{-1} , pH 7.0, em varreduras sucessivas com eletrodo de carbono vítreo e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE). Primeira varredura após polimento do eletrodo, (segunda e terceira varreduras sem polimento). Altura de pulso: 50 mV e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

As condições de trabalho foram otimizadas, variando a velocidade de varredura (Figura 30), de 5, 10 e 50 mV s^{-1} . Observou-se que as varreduras com velocidades superiores a 5 mV s^{-1} mostraram-se muito ruidosas e apresentaram corrente de pico inferiores. Portanto, a velocidade de varredura de trabalho escolhida foi de 5 mV s^{-1} .

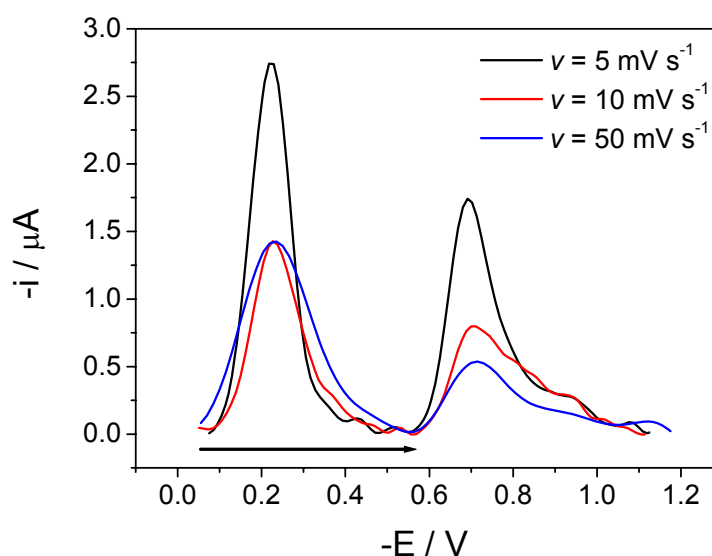


Figura 30. Voltamogramas de pulso diferencial de uma solução de acetato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com 10 mg L^{-1} de paration metílico ($7,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), obtidos com diferentes velocidades de varredura.

A Figura 31 mostra os voltamogramas de pulso diferencial do paration metílico em eletrodo de carbono vítreo, para várias condições de pH, variando entre 3,4 e 6,9.

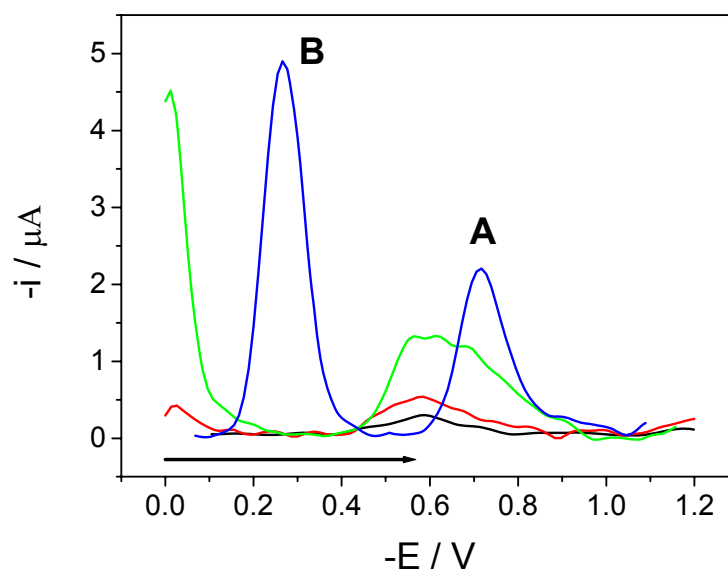


Figura 31. Voltamogramas de pulso diferencial do paration metílico, ($7,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em acetato de sódio (0,01 mol L⁻¹) para diferentes pHs com eletrodo de calomelano saturado (SCE), altura de pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

Como já mostrado na Figura 29, em pH 6,9 aparecem dois picos bem definidos (A e B). Entretanto, na Figura 31 observa-se uma diminuição das correntes dos picos com a diminuição do pH, além de um deslocamento para potenciais menos catódicos. Assim, conclui-se que as condições mais favoráveis para a análise do paration metílico são as de soluções neutras, levemente ácidas ou alcalinas. Embora correntes de pico observadas em soluções bastante alcalinas sejam similares as de pH neutro, estas não são indicadas para análise, pois o paration metílico é rapidamente hidrolisado neste meio.

Deste modo, estabeleceu-se como melhor condição eletroanalítica do paration metílico em eletrodo de carbono vítreo por voltametria de pulso

diferencial à velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , soluções com pH entre 6,5 e 7,5 e a determinação das correntes do pico mais catódico (pico A).

Voltamogramas de pulso diferencial do paration metílico nas condições ótimas de análise são apresentados na Figura 32 para concentrações do pesticida variando entre $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os voltamogramas foram obtidos apenas para a faixa de variação de potencial do pico A ($-0,4$ a $-0,9 \text{ V}$) para facilitar as análises.

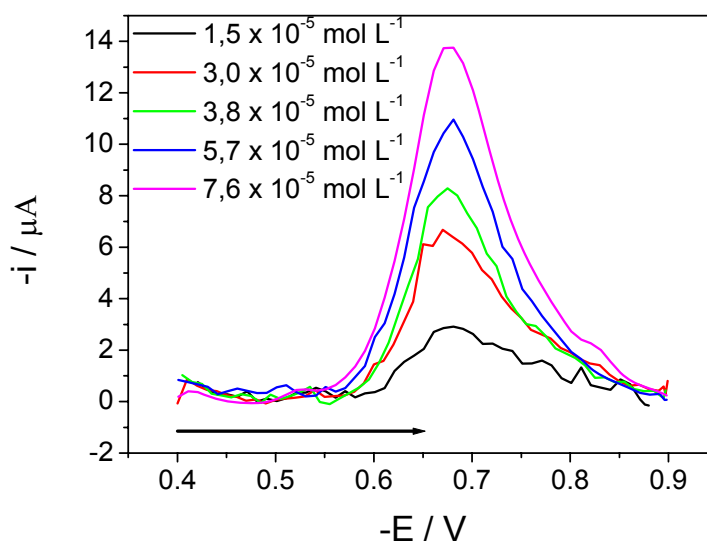


Figura 32. Voltamogramas de pulso diferencial do paration metílico, em acetato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) para diferentes concentrações do pesticida com eletrodo de calomelano saturado (SCE), altura de pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

A Figura 33 apresenta a resposta de corrente de pico em função da concentração do pesticida, obtidos dos voltamogramas da Figura 32.

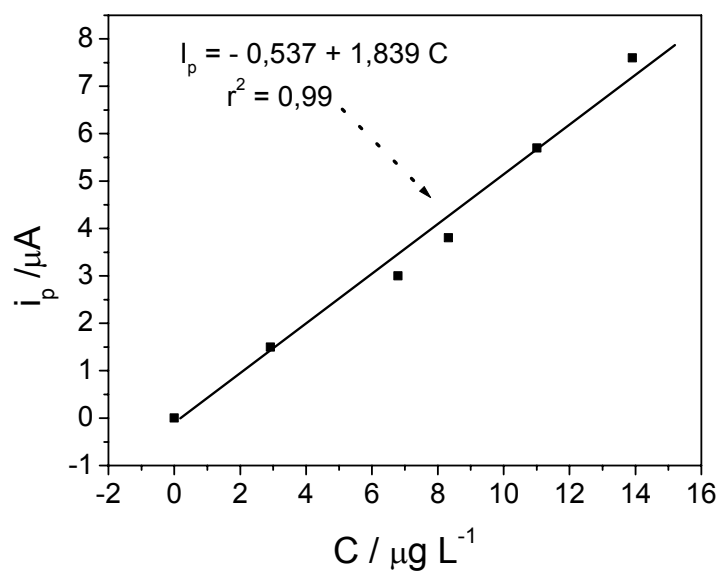


Figura 33. Corrente de pico em função da concentração de paration metílico adicionado, obtidos com os voltamogramas da Figura 28, para o eletrodo de carbono vítreo.

Observa-se uma linearidade da corrente de pico para a faixa de concentração utilizada. O limite de detecção (LD) obtido por $LD = 3\sigma/\text{tg}\alpha$, onde $\sigma=0,077 \mu\text{A}$ é o desvio padrão da corrente de 20 medidas do branco (acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{tg}\alpha$ é o coeficiente angular da regressão linear da Figura 33, foi de $LD=1,25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ou seja $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.1.2-Análise dos resultados na determinação do paraquat

Os resultados de voltametria cíclica obtidos com o pesticida paraquat, (Figura 34), apresenta um par redox reversível em $-0,65\text{ V}$.

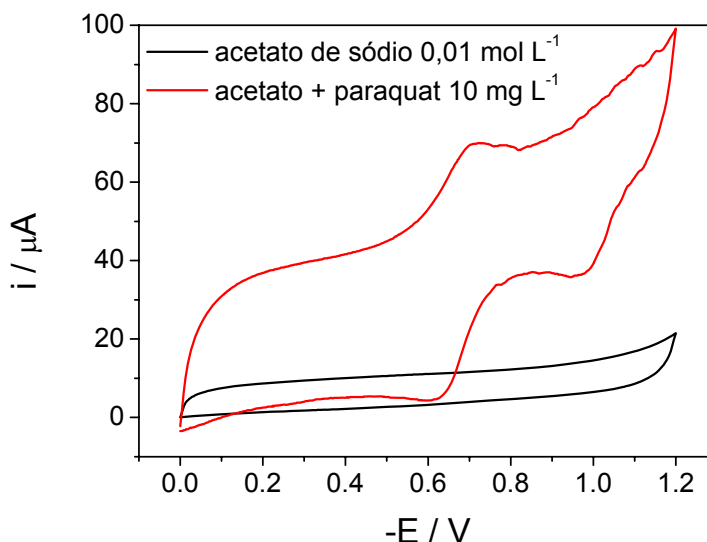


Figura 34. Voltamograma cíclico do paraquat, 10 mg L^{-1} , em acetato de sódio, ($0,01\text{ mol L}^{-1}$), pH 7,0 comparado com o voltamograma do branco (apenas o eletrólito). Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e incremento de potencial de 5 mV . Eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

As condições de trabalho do eletrodo foram otimizadas, variando a velocidade de varredura bem como os valores de pH das soluções. Estudos mostram que em faixa de pH neutro o paraquat apresenta um par redox próximo à $-0,7\text{ V}$ ⁵⁵⁻⁶⁰. Os resultados da análise em função da velocidade de varredura em sentido anódico (oxidação), com potenciais de $-1,0$ a 0 V e em pH neutro são apresentados na Figura 35. Observa-se um pico de oxidação em torno de $-0,65\text{ V}$ e uma diminuição da corrente do pico com o aumento da velocidade de varredura e, portanto, a velocidade de 5 mV s^{-1} foi utilizada em análise posterior.

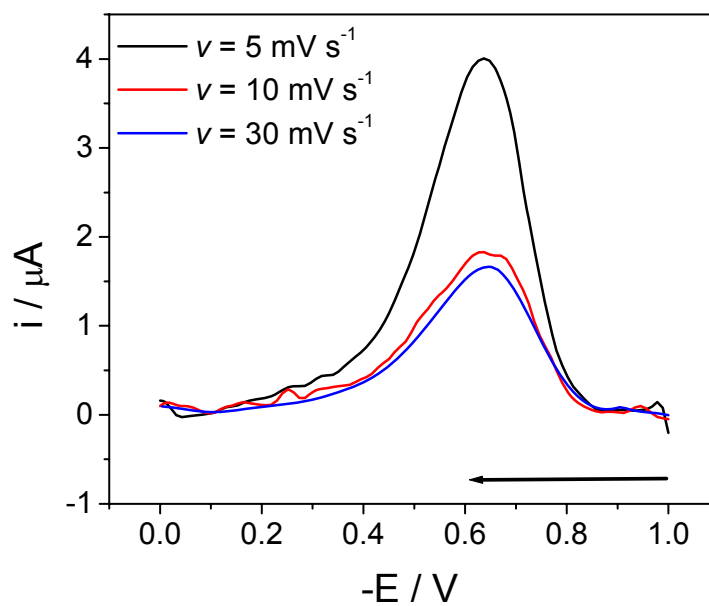


Figura 35. Voltamogramas de pulso diferencial, (oxidação) do paraquat 10 mg L^{-1} , em acetato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), com eletrodo de carbono vítreo para diferentes velocidades de varredura. Eletrodo de calomelano saturado (SCE).

O efeito da variação do pH da solução foi avaliado em valores de levemente ácido levemente ácido ($\text{pH} = 3,4$) a neutro ($\text{pH} = 7,2$) em solução de acetato de sódio ($0,01$) mol L^{-1} em varredura nos sentidos anódico e catódico, como pode ser observado na Figura 36.

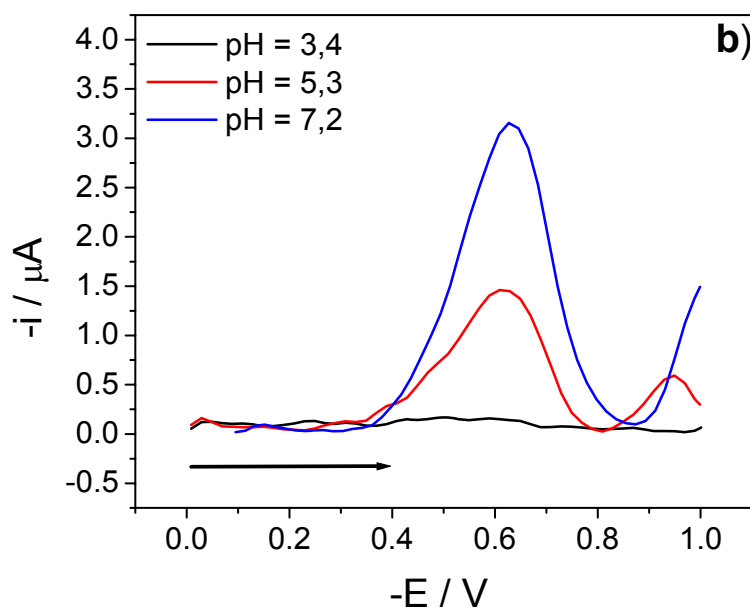
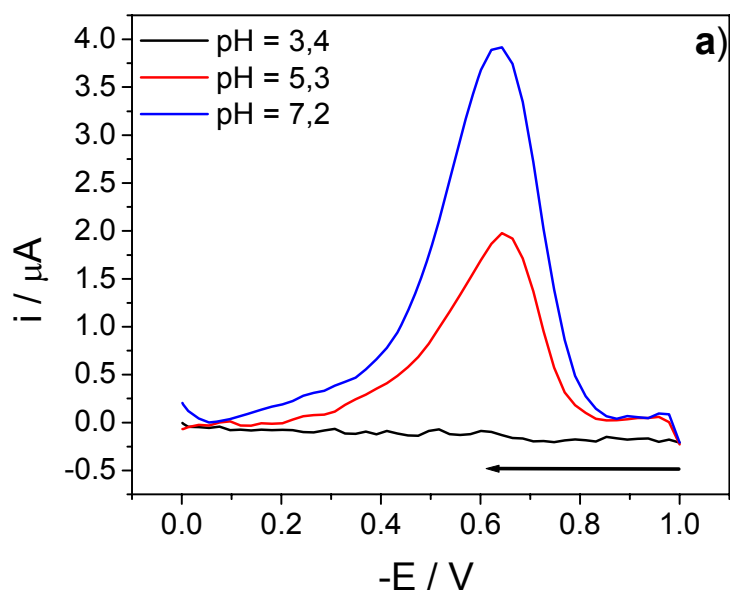
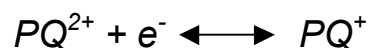


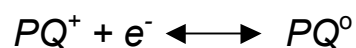
Figura 36. Voltamogramas de pulso diferencial do paraquat $10 \mu\text{g L}^{-1}$ nos sentidos anódico (a) e catódico (b) em acetato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), com eletrodo de carbono vítreo, para diferentes valores de pH. Altura de pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Os resultados apresentados na Figura 36 mostram o aparecimento do pico em $-0,6 \text{ V}$ e a tendência do aparecimento de um segundo pico em

aproximadamente $-1,0$ V na varredura catódica. O aparecimento desses 2 picos já foi reportado e são devidas as formações de um radical cátion na reação do pico em $-0,6$ V.



A reação do pico em $-1,0$ V corresponde à formação de espécies neutras.



Observa-se nos resultados com variação do pH, apresentados na Figura 36, um aumento da corrente de pico com o aumento do pH. Esse comportamento é adicionado ao fato de não haver deslocamento do potencial de pico com a variação do pH, indicando a ausência da influência de protonação no mecanismo de redução.

A variação das concentrações das soluções do herbicida foi realizada através de adição padrão. As concentrações de herbicida resultantes variaram de $1,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 37 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial do paraquat nas condições otimizadas de pH e velocidade de varredura, tanto na direção anódica (a) como catódica (b).

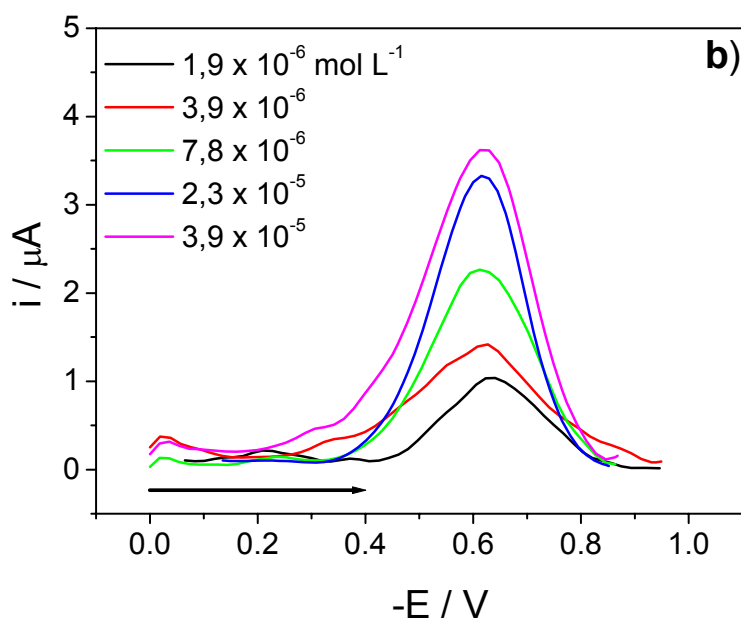
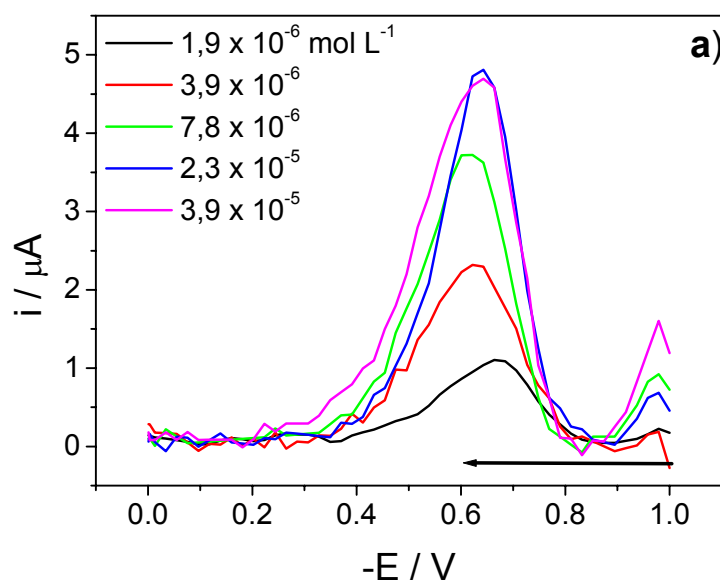


Figura 37. Voltamogramas de pulso diferencial do paraquat com eletrodo de carbono vítreo para diferentes concentrações. Eletrólito suporte acetato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e $v=5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) sentido de varredura anódico (de $-1,0$ a 0 V) e b) sentido catódico (de $0,0$ a $-1,0 \text{ V}$)

Os Voltamogramas representados na Figura 32 mostram que para esta faixa de concentração (de $1,95 \times 10^{-6}$ a $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), em pH de

solução de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a varredura no sentido anódico proporciona correntes de pico maiores do que as correntes obtidas na varredura no sentido catódico.

A Figura 38 apresenta as curvas de corrente de pico em função da concentração do herbicida.

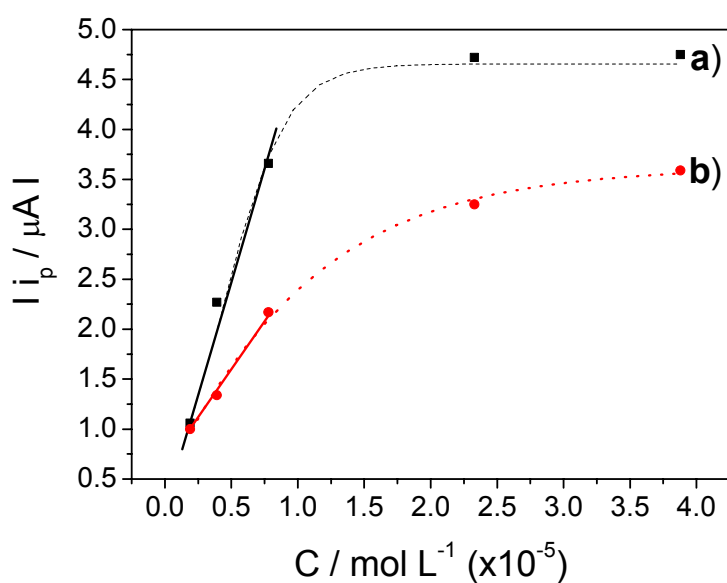


Figura 38. Correntes de pico obtidas dos voltamogramas da Figura 37 em função da concentração de paraquat, para varreduras no sentido anódico (a) e catódico (b).

Observa-se que para concentrações de até cerca de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a curva de calibração comporta-se de forma linear, no entanto, para concentrações maiores que $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ há uma rápida saturação da corrente de pico. Esse comportamento é atribuído ao fato que o (PQ^+) é adsorvido na superfície do eletrodo e que apenas em concentrações mais baixas o processo é controlado por difusão⁵⁵.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos com o paration metílico e com o paraquat, modificou-se a superfície eletrodo de carbono

vítreo por meio da síntese eletroquímica de um filme de polianilina (PANI-EB). A Figura 38 apresenta os resultados obtidos dos pesticidas paration metílico e paraquat.

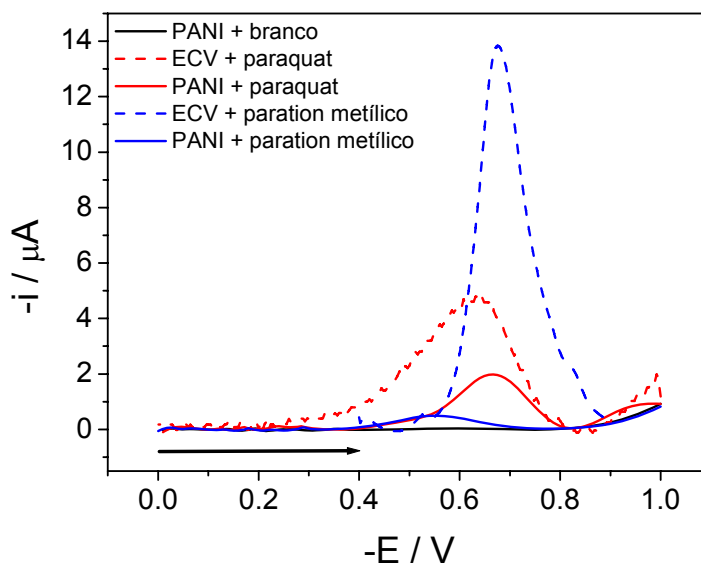


Figura 39. Voltametria de pulso diferencial com eletrodo de carbono vítreo modificado com polianilina em soluções de paration metílico ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) e paraquat ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de calomelano saturado (SCE), e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Pela análise dos voltamogramas da Figura 39, foi observado o pico de redução do grupamento nitro (NO_2) do inseticida paration metílico, por volta de $-0,7\text{V}$, porém com um deslocamento de potencial para mais positivo ($-0,6 \text{ V}$) e de intensidade baixa em relação ao pico obtido com o uso do eletrodo de carbono vítreo. O paraquat apresentou um pico de redução em $-0,7 \text{ V}$ também com intensidade reduzida.

A diminuição da intensidade dos picos de redução dos pesticidas foi atribuída à uma barreira de resistividade formada pelo filme de polianilina na forma isolante (PANI-EB).

5.2-ESTUDO DA INTERAÇÃO DOS PESTICIDAS COM OS POLÍMEROS CONDUTORES PANI E PPY

Para o desenvolvimento de um sensor eletroanalítico de pesticidas baseados em polímeros condutores inicialmente foi necessário verificar parâmetros de interação, como cinética de sorção e efeito de dopagem. Os estudos de sorção dos pesticidas nos polímeros condutores PANI e PPY estão apresentados a seguir.

5.2.1-Avaliação do efeito de sorção dos pesticidas nos polímeros condutores

A quantificação das concentrações das soluções contendo os pesticidas com os polímeros polianilina e polipirrol foi realizada por meio da técnica de UV-visível, utilizando as bandas de absorção características dos pesticidas na faixa de comprimentos de 180 a 450 nm. A Figura 40 apresenta os espectros de UV-visível dos pesticidas estudados, em concentrações de 10 mg L⁻¹.

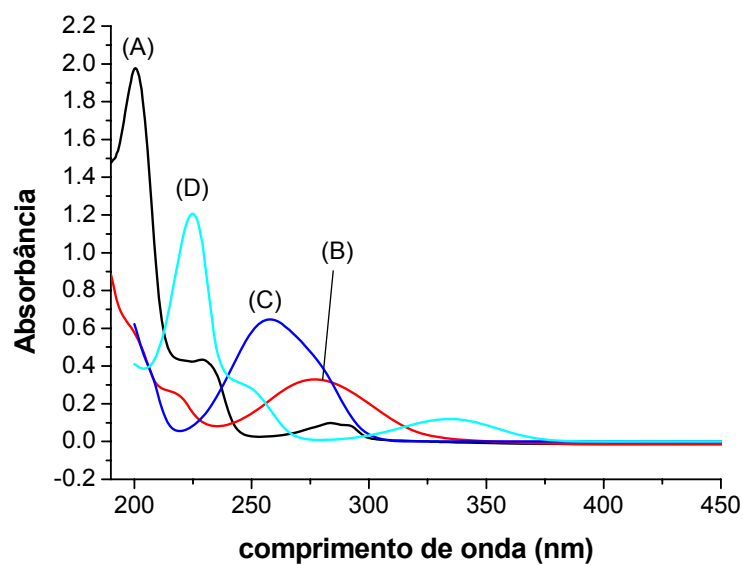


Figura 40. Espectros de UV-vis. dos pesticidas: ácido 2,4-Dicloro-fenoxiacético (A); paration metílico (B); paraquat (C) e bentazon (D).

A Figura 41 apresenta as curvas de calibração obtidas por meio de adições padrão de cada um dos pesticidas, considerando as absorbâncias das bandas de absorção características dos pesticidas, com concentrações de 2 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. As bandas de absorção características consideradas foram: 200 nm para o 2,4-D, 277 nm para o paration metílico, 258 nm para o paraquat e 224 nm para o bentazon.

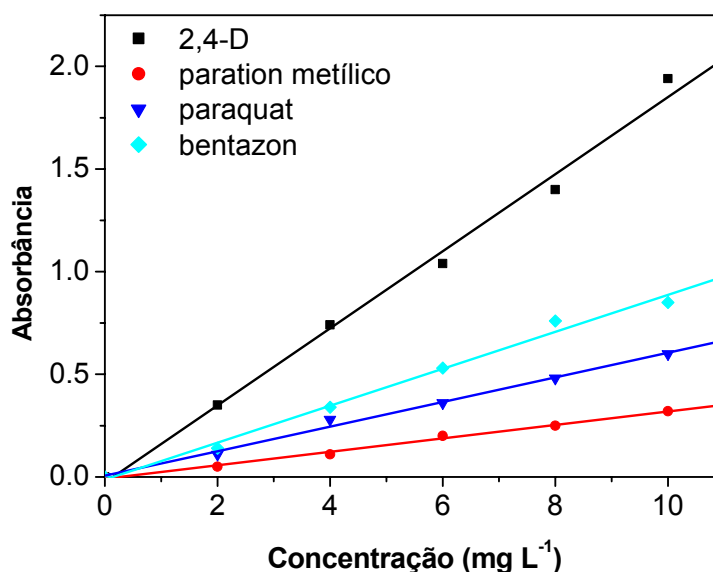


Figura 41. Curvas de calibração: absorbância das bandas características dos pesticidas em função da concentração adicionada obtidas por espectrofotometria de UV-visível em meio neutro.

Através das curvas de calibração dos pesticidas mostradas na Figura 41, observam-se valores de absorbância de até 2,0, ou seja, dentro dos limites de validade da lei de Lambert-Beer para esta faixa de concentração, (2 a 10 mg L⁻¹). Os experimentos de sorção dos pesticidas com os polímeros foram realizados em meio aquoso e verificou-se que não houve variação significativa do pH do início ao final do experimento. Periodicamente, foram coletadas amostras do sobrenadante e analisadas por UV-visível para a determinação das concentrações dos pesticidas com auxílio das curvas de calibração apresentadas na Figura 41. Os resultados das concentrações dos pesticidas em função do contato com a PANI-EB e PPY são apresentados nas Figuras 42 e 43 respectivamente.

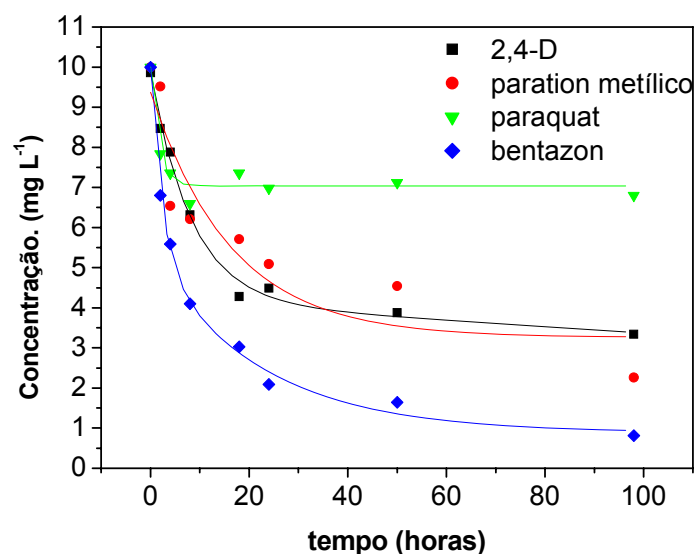


Figura 42. Concentração dos pesticidas em função do tempo de contato com a polianilina desdopada (PANI-EB).

Para se avaliar também um possível efeito de degradação dos pesticidas foram realizados experimentos nas mesmas condições da cinética apresentada anteriormente, mas sem a presença do polímero. Até 98 horas de análise não foi observado uma diminuição significativa ou deslocamento das bandas de absorção dos pesticidas indicando que não houve degradação dos mesmos durante este período. Assim, os resultados da Figura 42 mostram uma forte interação entre as soluções dos pesticidas e a PANI-EB com significativas reduções dos picos de absorbância, atribuídos ao processo de sorção dos pesticidas no polímero. Em geral verificou-se o alcance do equilíbrio em aproximadamente 20 horas, com exceção do paraquat, onde a sorção foi quase instantânea. Entretanto, houve diferenças significativas nos valores das concentrações de equilíbrio entre os pesticidas indicando diferentes capacidades de sorção na PANI-EB.

O herbicida paraquat apresentou menor capacidade de sorção na PANI-EB apresentando cerca de 70 % de sua concentração inicial após equilíbrio.

A variação da concentração dos pesticidas em função do tempo de sorção no polipirrol (PPY) são apresentados na Figura 43.

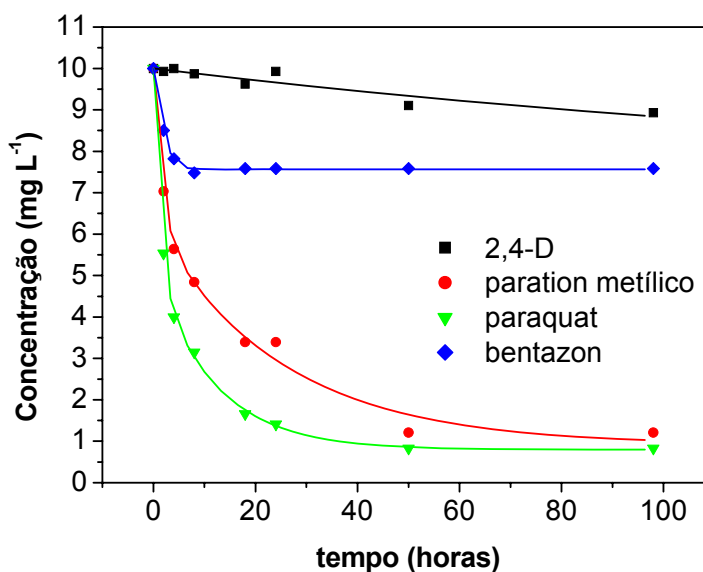


Figura 43. Concentração dos pesticidas em função do tempo de contato com polipirrol (PPY).

Para o polipirrol, as cinéticas de sorção, (Figura 43) mostram que os pesticidas, paraquat e paration metílico apresentaram significativas reduções de suas concentrações iniciais em valores superiores a 80 %, até o tempo de equilíbrio. Estes resultados foram atribuídos ao processo de sorção dos pesticidas no polímero, uma vez que não houve alteração das bandas de absorção dos pesticidas em soluções sem a presença do polímero, ou seja, degradação dos pesticidas no período do experimento.

O herbicida paraquat, que apresentou a menor capacidade de sorção na polianilina desdopada (Figura 42) apresentou maior sorção no polipirrol, com uma diminuição da concentração de quase 90 % no equilíbrio. Adicionalmente, foi observada pouca sorção dos pesticidas 2,4-D e bentazon no polipirrol.

Visando uma avaliação mais completa das capacidades de sorção dos pesticidas nos dois polímeros testados, foram realizados também experimentos em meio de ácido acético 0,01 mol L⁻¹, (pH = 3,0). Desta forma, foram realizadas medidas para obtenção das curvas de calibração e de cinética, por UV-visível, conforme apresentados a seguir.

A Figura 44 apresenta os espectros de UV-visível dos pesticidas estudados, evidenciando as bandas de absorção características de cada um dos pesticidas em concentrações de 10 mg L⁻¹, em meio ácido.

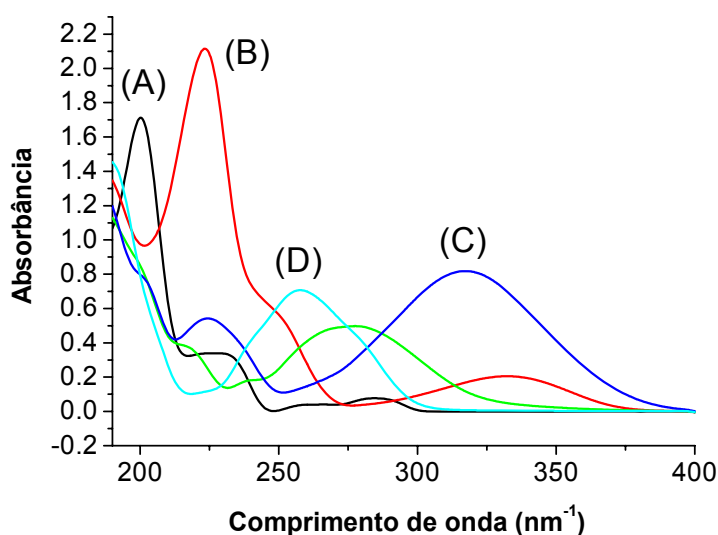


Figura 44. Espectros de UV-visível. dos pesticidas em pH 3,00, (ácido acético 0,01 mol L⁻¹): ácido 2,4-Dicloro-fenoxiacético (A); paration metílico (B); paraquat (C) e bentazon (D).

A Figura 45 apresenta os valores de absorbância em função da concentração de pesticida adicionado, constituindo-se curvas de calibração a serem utilizadas nos experimentos de cinética de sorção nos polímeros.

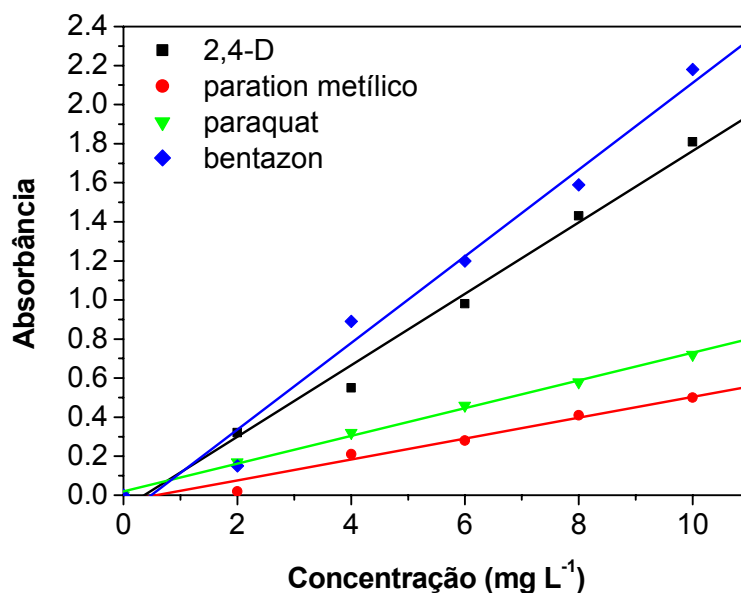


Figura 45. Curvas de calibração: absorbância das bandas características dos pesticidas em função da concentração adicionada obtidas por espectrofotometria de UV-visível em meio ácido.

Os resultados da cinética de sorção dos pesticidas na polianilina dopada (PANI-ES) são apresentados na Figura 46.

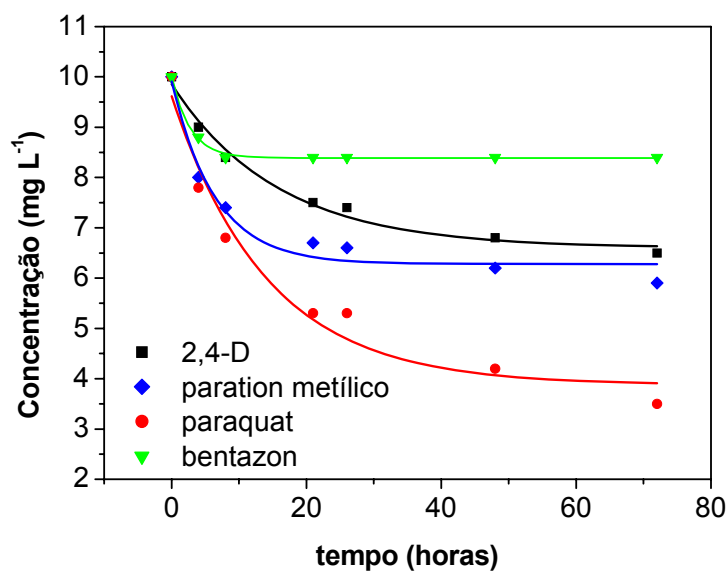


Figura 46. Concentração dos pesticidas em função do tempo de contato com a polianilina dopada (PANI-ES): em solução de ácido acético 0,01 mol L⁻¹ (pH = 3,0).

Verificou-se pelos dados das cinéticas de sorção dos pesticidas na polianilina em meio ácido (Figura 46) e neutro (Figura 42) que o paraquat e o paration metílico apresentam comportamentos cinéticos bastantes similares, mas o 2,4-D e o bentazon apresentam redução da sorção em meio ácido.

As cinéticas de sorção dos pesticidas no polipirrol (PPY), em ácido (ácido acético 0,01 mol L⁻¹) são apresentadas na Figura 47.

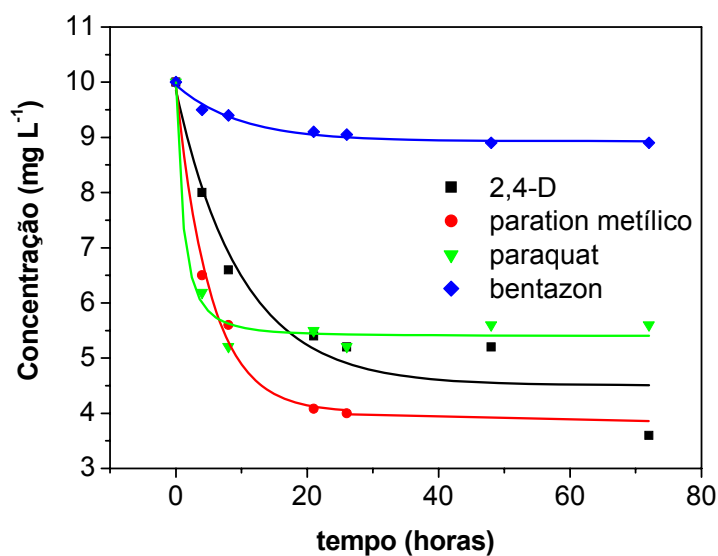


Figura 47. Concentração dos pesticidas em função do tempo de contato com polipirrol (PPY) em solução de ácido acético 0,01 mol L⁻¹ (pH = 3,0).

Observa-se, pelos resultados da Figura 47, que o paration metílico é adsorvido mais rapidamente pelo polipirrol (PPY) em meio ácido ao passo que o bentazon praticamente não é adsorvido no polímero. O 2,4-D e o paraquat mostraram tempos de sorção intermediários entre o bentazon e o paration metílico.

Para melhor visualização e compreensão dos comportamentos de sorção dos pesticidas nos polímeros, as comparações das cinéticas por pesticida são apresentadas nas Figuras 47, 48, 49 e 50.

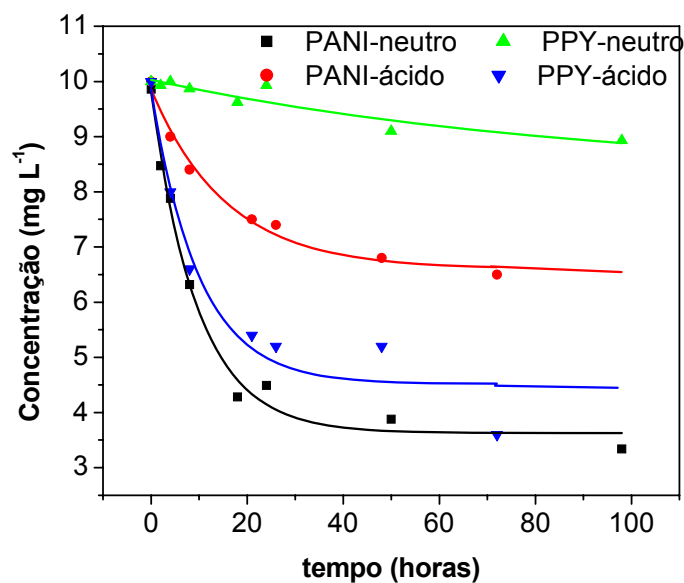


Figura 48. Concentração do pesticida 2,4-D em função do tempo de contato com os polímeros polianilina e polipirrol em meio neutro e meio ácido (ácido acético 0,01 mol L⁻¹), pH = 3,0.

Pelos dados da Figura 48, observa-se que a adsorção do 2,4-D apresenta tempo de equilíbrio de aproximadamente 20 horas para os polímeros polianilina e polipirrol tanto em meio neutro como ácido (pH 3,0). O 2,4-D adsorve mais na polianilina em meio neutro, (cerca de 60 % no tempo de equilíbrio) e menos no polipirrol (apenas 4 % em 20 horas de análise).

A Figura 49 apresenta os resultados dos experimentos de sorção com o pesticida paration metílico.

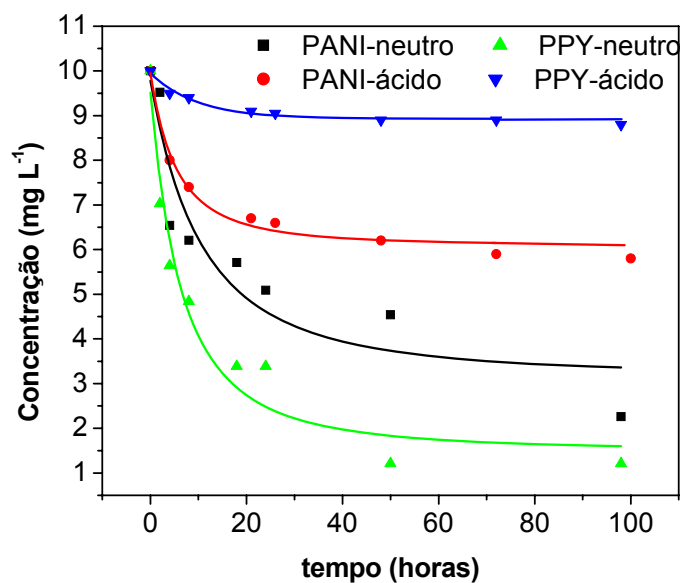


Figura 49. Concentração do pesticida paration metílico em função do tempo de contato com os polímeros polianilina e polipirrol em meio neutro e meio ácido (ácido acético 0,01 mol L⁻¹), pH = 3,0.

Pelos dados da Figura 49, observa-se que a adsorção do paration metílico apresenta tempo de equilíbrio de aproximadamente 20 horas para os polímeros polianilina e polipirrol, tanto em meio neutro, como ácido (pH 3,0). O paration metílico adsorve mais no polipirrol em meio neutro, (cerca de 74 % no tempo de equilíbrio) e menos no polipirrol em meio ácido (apenas 9 % em 20 horas de análise).

A Figura 50 apresenta os resultados dos experimentos de sorção com o pesticida paraquat.

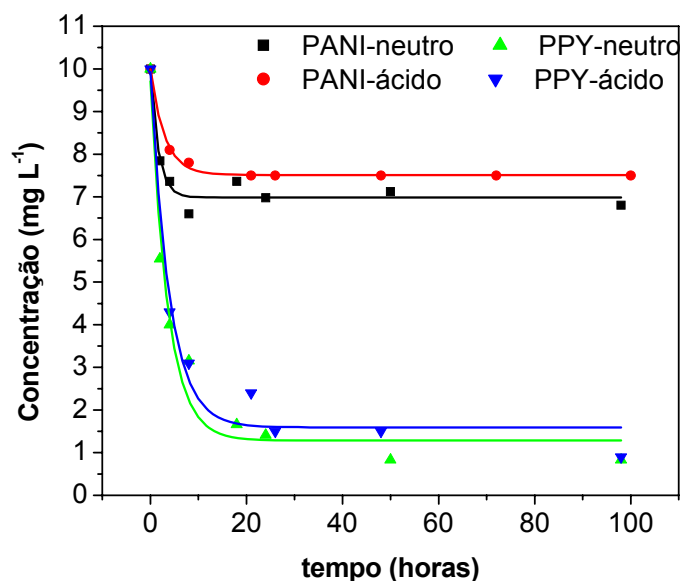


Figura 50. Concentração do pesticida paraquat em função do tempo de contato com os polímeros polianilina e polipirrol em meio neutro e meio ácido (ácido acético 0,01 mol L⁻¹), pH = 3,0.

Na análise dos dados da Figura 50, observa-se que a adsorção do paraquat ocorre mais rapidamente quando comparado aos pesticidas 2,4-D e paration metílico (Figuras 47 e 48 respectivamente), pois apresenta tempo de equilíbrio de aproximadamente 15 horas para os polímeros polianilina e polipirrol tanto em meio neutro como ácido (pH 3,0). No entanto, o paraquat adsorve intensamente no polipirrol tanto em pH neutro como ácido (cerca de 88 % no tempo de equilíbrio) e menos na polianilina (cerca de 30 % em 15 horas de análise para qualquer pH). Este resultado mostra que a adsorção do paraquat independe do pH.

A Figura 51 apresenta os resultados dos experimentos de sorção com o pesticida bentazon.

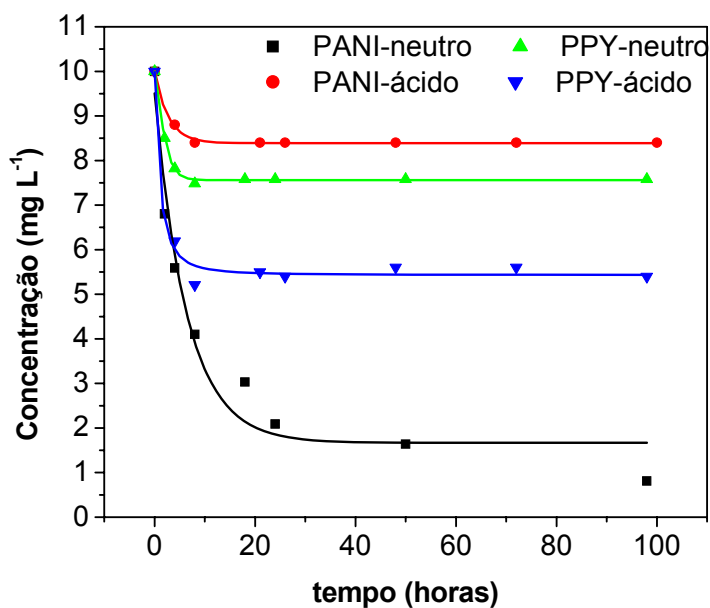


Figura 51. Concentração do pesticida bentazon em função do tempo de contato com os polímeros polianilina e polipirrol em meio neutro e meio ácido (ácido acético 0,01 mol L⁻¹), pH = 3,0.

Pelos dados da Figura 51, observa-se que a adsorção do bentazon apresenta tempo de equilíbrio de aproximadamente 17 horas para o polímero polianilina em meio neutro (PANI-EB) e de 15 horas para a polianilina em meio ácido (PANI-ES) e para o polipirrol tanto em meio neutro como ácido (pH 3,0). Entretanto, o bentazon adsorve mais na polianilina em meio neutro, (cerca de 80 % no tempo de equilíbrio) e menos na polianilina em meio ácido (apenas 16 % em 15 horas de análise).

A Tabela 2 apresenta os percentuais dos pesticidas adsorvidos nos polímeros após o equilíbrio nas duas condições de pH avaliados.

Tabela 2. Percentagem adsorvida dos pesticidas na polianilina e no polipirrol em meio neutro e ácido.

Pesticida	Percentagem dos pesticidas adsorvidos nos polímeros			
	polianilina		polipirrol	
	pH = 6,8	pH = 3,0	pH = 6,8	pH = 3,0
2,4-D	60	30	4	53
MP	58	37	74	11
PQ	30	25	88	86
BZ	80	16	24	46

Observa-se pelos dados da Tabela 2 que há grande seletividade na interação dos pesticidas com os polímeros em diferentes valores de pH. Como exemplo, os pesticidas 2,4-D e bentazon, ambos com caráter ácido, adsorvem em grande quantidade na PANI-EB, ao passo que o polipirrol mostrou-se em pH neutro mais eficaz na adsorção do paration metílico e principalmente do paraquat, que tem 88 % de sua massa adsorvida pelo polímero após o equilíbrio.

Em solução de ácido acético $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, tanto o polipirrol como a PANI-ES tem tempos de sorção dos pesticidas mais lentos em relação ao verificado em pH neutro.

Adicionalmente, os pesticidas bentazon e 2,4-D são adsorvidos com maior intensidade pela PANI-EB, (desdopada) em relação a PANI-ES, (dopada). Este resultado indica que o mecanismo de adsorção do 2,4-D e do bentazon pela polianilina é devido ao caráter ácido destes pesticidas.

Para avaliar o efeito de dopagem dos pesticidas na PANI-EB foi realizado um estudo por UV-visível em lâminas de vidro. Os resultados são apresentados na seção seguinte.

5.2.2-Dopagem da PANI em lâminas de vidro com adição de pesticidas.

Os resultados da análise da interação dos pesticidas com filmes finos de PANI-EB em lâminas de vidro por espectroscopia de UV-visível são apresentados na Figura 52.

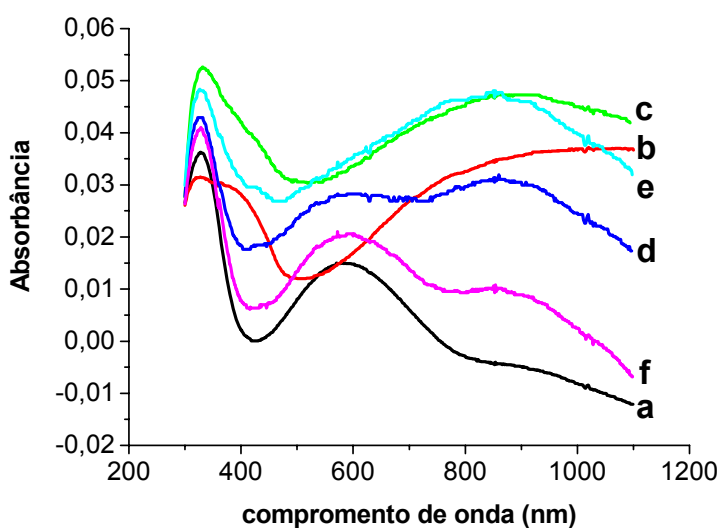


Figura 52. Espectros de UV-visível de lâminas de vidro com PANI-EB (a) e após 24 horas em contato em soluções de HCl 1,0 mol L⁻¹ (b); 2,4-D (c); bentazon (d); glifosato (e) e paraquat (f). Concentrações dos pesticidas de 10 mg L⁻¹.

Os espectros de UV-visível mostraram que o filme de PANI-EB apresenta uma banda larga de absorção em 600 nm. Após a dopagem por protonação em HCl 1,0 mol L⁻¹, observou-se um deslocamento da banda de absorção para um valor superior a 800 nm. Este mesmo deslocamento foi observado após a interação com as soluções dos pesticidas 2,4-D e glifosato sendo menos evidente para o bentazon. Já para o paraquat houve apenas uma pequena variação no espectro indicando que praticamente não ocorreu dopagem na PANI.

Estes resultados complementam os estudos de sorção apresentados na seção anterior (cinéticas) onde foi verificado que o paraquat é o pesticida que menos interage com a PANI-EB. Adicionalmente, foi observado que os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon provocam uma dopagem por protonação da PANI-EB, mesmo sem alteração do pH do meio. Apesar de os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon possuírem caráter ácido com valores de pKa menor que 3,0, as baixas concentrações destes nas soluções analisadas (da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹) não alteram significativamente os valores do pH. Portanto, os deslocamentos das bandas de absorvância da PANI-EB, são atribuídos a um mecanismo de sorção dos pesticidas a PANI, provocando um aumento da concentração de pesticida na interface polímero/solução, seguido de uma dopagem por protonação.

5.3-Estudos voltamétricos utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados com polímeros

Com base nos resultados da seção 5.1, foi observado que os pesticidas 2,4-D e glifosato não apresentaram eletroatividade em eletrodo de carbono vítreo, além de que o bentazon provoca uma adsorção muito forte neste eletrodo (por oxidação) inviabilizando sua determinação analítica. Desta forma, procurou-se realizar estudos com eletrodos de pasta de carbono para a determinação do 2,4-D, do glifosato e do bentazon, devido às vantagens deste eletrodo de possibilitar a renovação da superfície com bastante facilidade e ser adequado para a construção de eletrodos modificados inseridos na composição da pasta. Assim, o objetivo deste

estudo foi o uso de polímeros condutores como agentes modificantes dos eletrodos de pasta de carbono visando a obtenção de sensores desses pesticidas. Verificando os resultados obtidos nos experimentos de sorção (seção 5.2.1) e dopagem (seção 5.2.2), foi observado que os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon são adsorvidos com maior intensidade pelo polímero condutor PANI-EB em pH próximo a neutro. Adicionalmente, foi verificado que estes pesticidas após adsorção protonam a PANI-EB mesmo sem alteração do pH do meio.

Em trabalho anterior, do nosso grupo da Embrapa Instrumentação Agropecuária⁶⁷, foi desenvolvido um eletrodo de pasta de carbono modificado pela mistura física de 5% de PANI à pasta de carbono para a medida do pesticida imazaquin, por voltametria cíclica. As melhores respostas do eletrodo foram obtidas em meio ácido (pH = 3,0). Na seção seguinte são apresentados os resultados obtidos com o eletrodo modificado com mistura física de 5 % de PANI na pasta de carbono, com a PANI eletropolimerizada na superfície da pasta e com um tipo de eletrodo a PANI é sintetizada na presença grafite formando um compósito, antes da preparação da pasta. Os eletrodos modificados foram utilizados na análise dos pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon.

5.3.1 - Determinação do 2,4-D

Inicialmente um filme fino de PANI foi depositado eletroquimicamente sobre a superfície de um eletrodo de pasta de carbono (CPE). Este eletrodo modificado foi chamado de CPE1 conforme descrito na seção 4.3.2.1 da parte de materiais e métodos. A Figura 54 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo CPE1 em HCl 1,0 mol L⁻¹ (a), acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹, pH = 6,23 (b), no mesmo eletrólito (acetato) com adição de 50 mg L⁻¹ do pesticida 2,4-D (c).

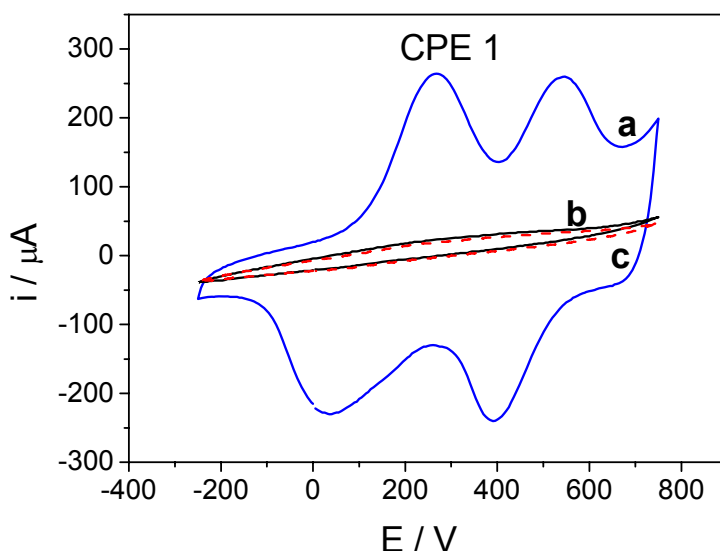


Figura 53. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo CPE1 em HCl 1 mol L⁻¹ (a), acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹, (pH = 6,23), e acetato + 50 mg L⁻¹ of 2,4-D (c).

Os voltamogramas em HCl apresentam dois pares de processos redox. Esses processos, redox, mostram uma variação contínua dos estados completamente reduzidos e oxidados da polianilina⁶⁸.

Os voltamogramas obtidos com o eletrodo CPE1 em uma solução contendo 50 mg L^{-1} de 2,4-D em acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e em uma solução apenas com o eletrólito acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (b) apresentaram baixas correntes devido ao filme de polianilina eletropolimerizado estar na forma não dopada em pH neutro. O filme de PANI-EB forma uma barreira de elevada resistividade na superfície do eletrodo, impedindo a ocorrência de processos redox na interface eletrodo solução. Em contrapartida em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a polianilina encontra-se em seu estado dopado, apresentando as características redox conhecidas⁶⁸.

Com base nos resultados dos experimentos de sorção (seção 5.2.1) e buscando o desenvolvimento de um sensor que trabalhe em condições físico-químicas semelhantes de águas naturais, os estudos voltamétricos a seguir foram realizados em pH neutro em eletrólito de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 54 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com uma amostra de acetato sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e soluções contendo de 10 a 50 mg L^{-1} de 2,4-D. Eletrodo CPE2-EB (mistura de pasta de carbono com 5% de polianilina desdopada).

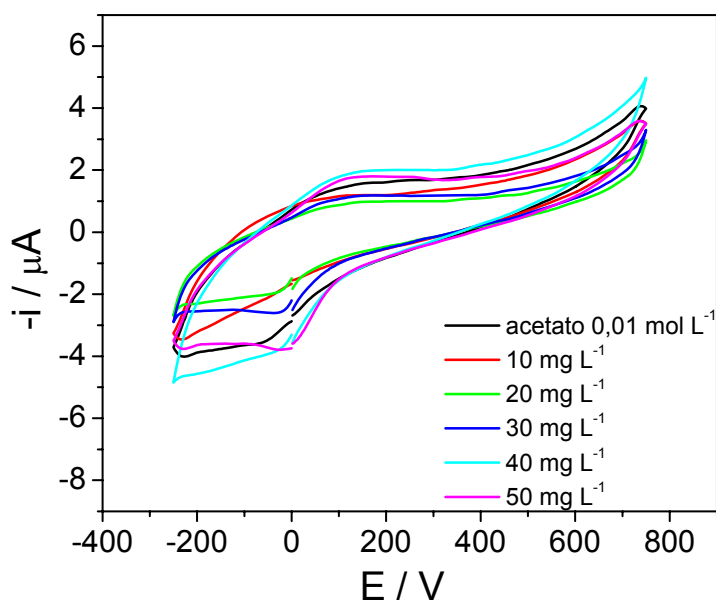


Figura 54. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo de pasta de carbono modificado com 5% de polianilina desdopada (CPE2-EB) em soluções contendo diferentes de 2,4-D. Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Para as amostras com adição de 2,4-D, observou-se um aumento consistente das correntes, principalmente no potencial de 0 mV na varredura no sentido catódico e de cerca de 100 mV na varredura no sentido anódico. Este aumento de corrente deve-se provavelmente, a uma dopagem no polímero.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de pasta de carbono modificado com PANI-EB polimerizada quimicamente *in-situ* ao substrato de pó de grafite (eletrodo CPE3-EB) são apresentados na Figura 55.

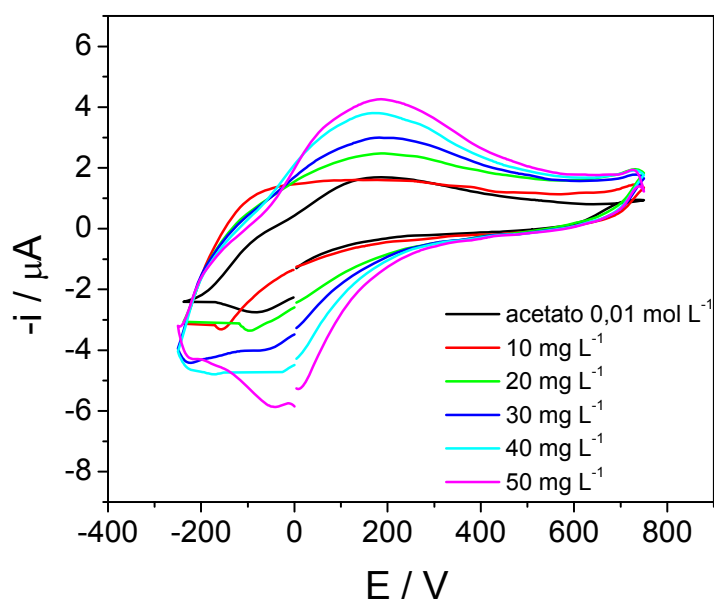


Figura 55. Voltamogramas cíclicos de soluções contendo diferentes de 2,4-D com o eletrodo de pasta de carbono modificado com a polianilina polimerizada juntamente com o pó de grafite (CPE3-EB). Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Os formatos dos voltamogramas obtidos para o eletrodo CPE3-EB, são similares aos obtidos com o eletrodo CPE2-EB, mas as correntes catódicas e anódicas com a presença do 2,4-D em cerca de 150 mV e 0 mV são maiores para o eletrodo CPE3-EB que para o eletrodo de pasta CPE2-EB. Esta diferença foi atribuída ao fato do eletrodo compósito (CPE3-EB) possuir a polianilina envolvendo as partículas de grafite⁷⁵ facilitando a transferência eletrônica através do material, enquanto que no eletrodo CPE2-EB, as partículas de polianilina e de grafite são posicionadas umas dos lados das outras, como pode ser observado na Figura 26 da parte de materiais e métodos, seção 4.2.3.1.

A Figura 56 apresenta os resultados de voltametria cíclica obtidos em acetato de sódio e tampão fosfato e com adição de 10 mg L^{-1} de 2,4-D, visando a avaliação do efeito do eletrólito suporte na resposta do eletrodo CPE3-EB.

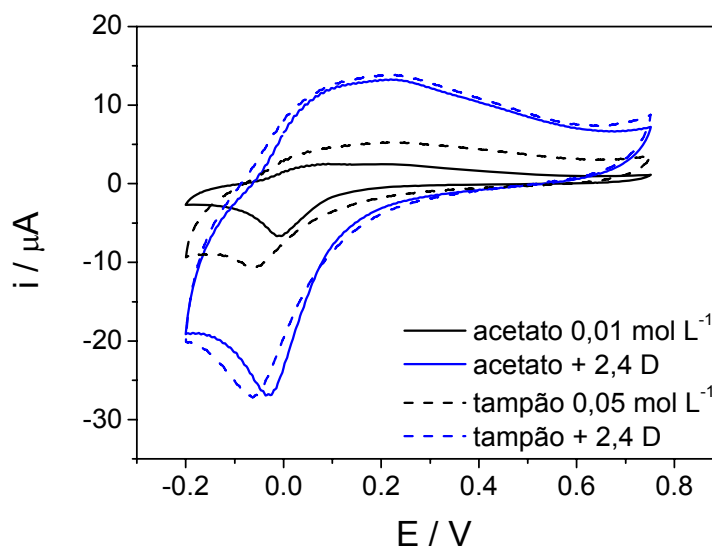


Figura 56. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo CPE3-EB em soluções de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,8) e tampão fosfato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 6,9) e com adição de 10 mg L^{-1} de 2,4-D nos dois eletrólitos. Eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Comparando-se os voltamogramas obtidos em solução de acetato de sódio e em solução de tampão fosfato, observa-se que as respostas são muito similares, eliminando a hipótese de alguma influência do eletrólito suporte nas variações de corrente obtidas com a adição do pesticida. Adicionalmente, após a adição do pesticida à solução de tampão fosfato, as respostas voltamétricas foram muito parecidas com as de solução de acetato de sódio provando que a dopagem da PANI-EB ocorre sem que haja alteração do pH da solução.

5.3.2-Determinação do glifosato

Na seção anterior, mostrou-se que o eletrodo compósito CPE3-EB apresentou uma melhor resposta para a medida do 2,4-D quando comparado com o eletrodo CPE2-EB. Assim, nas medidas realizadas com o glifosato nesta seção e com o bentazon na seção posterior foram realizadas medidas apenas com o eletrodo CPE3-EB.

A Figura 57 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo CPE3-EB, em soluções de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com adições de 15 , 30 e 50 mg L^{-1} do pesticida glifosato.

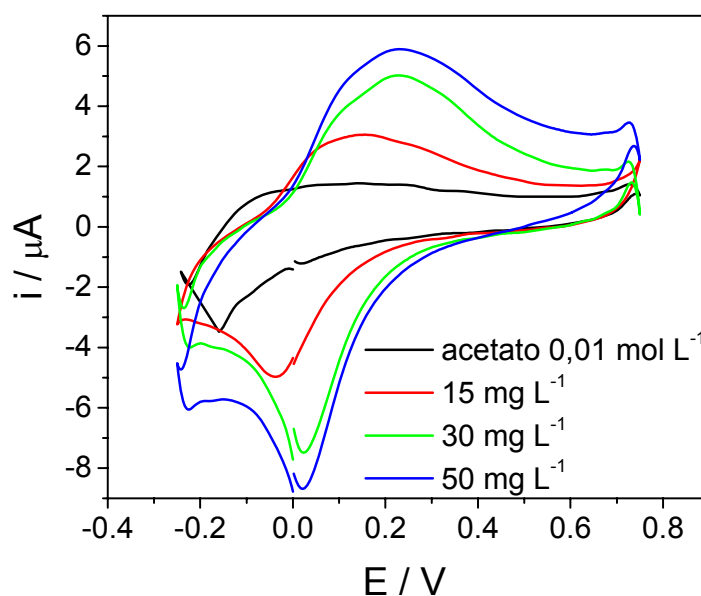


Figura 57. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo CPE3-EB e com adições de 15 , 30 e 50 mg L^{-1} de glifosato. Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Foram observados comportamentos muito similares entre os voltamogramas obtidos para o glifosato e o 2,4-D utilizando o mesmo eletrodo nas mesmas condições de análise, tanto em relação ao formato, como nos potenciais em que há um aumento das correntes (0 e +150 mV). Isto comprova que as variações são devidas à presença da PANI no compósito e sua dopagem pela presença dos pesticidas.

5.3.4-Determinação do bentazon

A Figura 58 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo CPE3-EB em acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com adições de 10, 30 e 50 mg L^{-1} do pesticida bentazon.

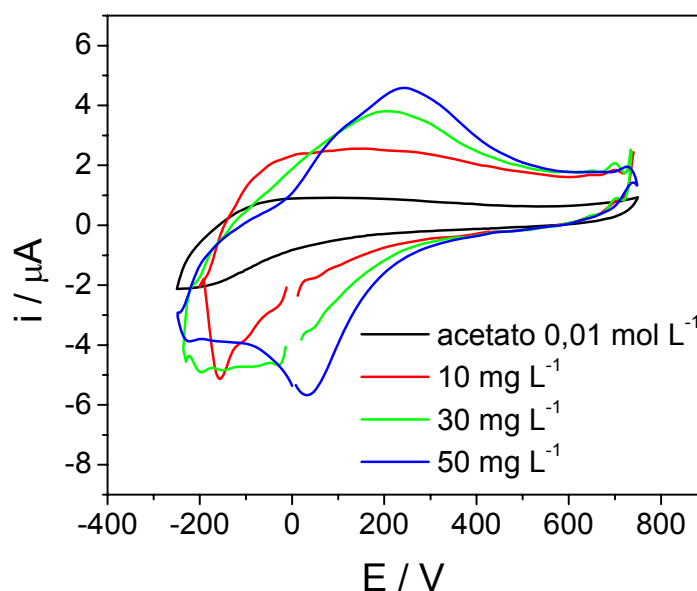


Figura 58. Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo CPE3-EB e com adições de 10, 30 e 50 mg L^{-1} de bentazon. Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Os voltamogramas cíclicos obtidos com o herbicida bentazon, analogamente ao 2,4-D e o glifosato, apresentaram aumentos das correntes anódicas e catódicas para o eletrodo modificado CPE3-EB. Na seção seguinte é apresentado um estudo comparativo das respostas voltamétricas do eletrodo modificado CPE3-EB com os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon.

5.3.5-Comparação das respostas dos pesticidas para o eletrodo CPE3-EB

Os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo de pasta modificado CPE3-EB em soluções dos pesticidas 2,4-D, glifosato, bentazon, paration metílico e paraquat com concentração de 50 mg L^{-1} em eletrólito suporte de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ são apresentados pela Figura 59.

Como já mencionado anteriormente, os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon possuem caráter ácido, o que deve ser responsável pelo comportamento voltamétrico observado. Assim, para efeito de comparação é incluído também o resultado da resposta voltamétrica dos pesticidas com características bem distintas, o paraquat (catiônico) e o paration metílico.

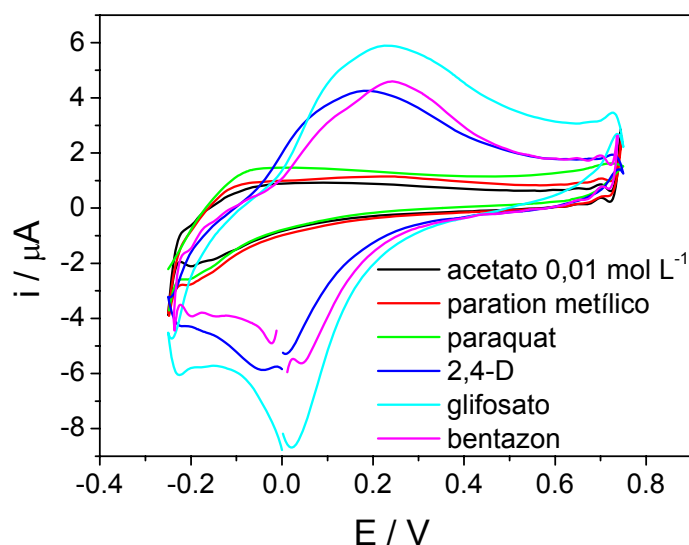


Figura 59. Voltamogramas cíclicos com o eletrodo CPE3-EB em amostras de 50 mg L^{-1} de 2,4-D, glifosato, bentazon, paration metílico e paraquat com acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Os resultados obtidos nos experimentos de sorção através da ação da polianilina desdopada (PANI-EB seção 5.2.1), mostraram que o bentazon adsorve mais rapidamente na PANI-EB, em comparação ao 2,4-D. Entretanto, os voltamogramas obtidos com o eletrodo modificado CPE3-EB apresentam resultados muito similares para os dois herbicidas. A maior diferença de amplitude das correntes apresentadas, foi observada para o herbicida glifosato. No entanto, este não apresenta absorção no UV-visível, o que impossibilitou o estudo de cinética de interação por esta técnica.

As alterações verificadas nos voltamogramas cíclicos quando os herbicidas 2,4-D, glifosato e bentazon são adicionados à solução podem ser atribuídas as interações eletrostáticas da sorção do herbicida no polímero seguidas de uma variação no grau de dopagem da polianilina⁶⁸, devido ao caráter ácido desses pesticidas. Isso pode ser comprovado pelo fato do

voltamograma do paraquat apresentar correntes bem menores que dos pesticidas ácidos.

Os resultados obtidos abrem a possibilidade da detecção destes herbicidas através do aumento das correntes catódicas e anódicas dos voltamogramas cíclicos da polianilina.

6.3.6–Estudo das respostas eletroanalíticas utilizando os eletrodos modificados com polipirrol (CPE2-PPY e CPE3-PPY).

Os resultados de voltametria cíclica do eletrodo modificado pela mistura de 5 % de polipirrol à pasta (CPE2-PPY) em soluções de 50 mg L^{-1} dos pesticidas são apresentados na Figura 60. O eletrólito suporte utilizado foi acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7,0).

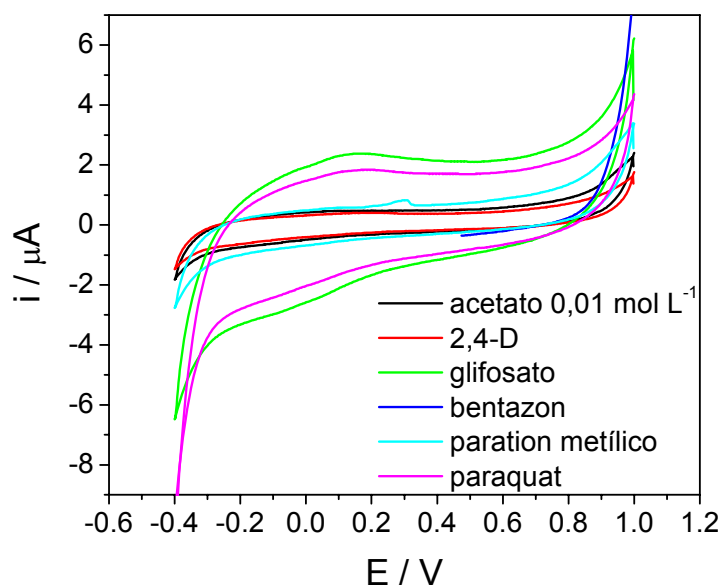


Figura 60. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPE2-PPY em acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com adição de 50 mg L^{-1} de 2,4-D, glifosato, bentazon, paration metílico e paraquat. Eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Na análise dos voltamogramas da Figura 60 observou-se que apenas os pesticidas paraquat e glifosato sofreram alterações nas respostas voltamétricas comparadas com a resposta em solução de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Este resultado mostra uma seletividade do eletrodo, quando comparado aos de polianilina CPE2-EB ou CPE3-EB, uma vez que não detecta os pesticidas 2,4-D e bentazon. No entanto verifica-se que o eletrodo modificado CPE2-PPY apresenta menor aumento de corrente para uma mesma concentração de pesticida utilizada (50 mg L^{-1}).

Os resultados de voltametria cíclica do eletrodo composto CPE3-PPY em amostras contendo o eletrólito acetato de sódio e os pesticidas 2,4-D, glifosato, bentazon, paration metílico e paraquat na concentração de 50 mg L^{-1} são apresentados na Figura 61.

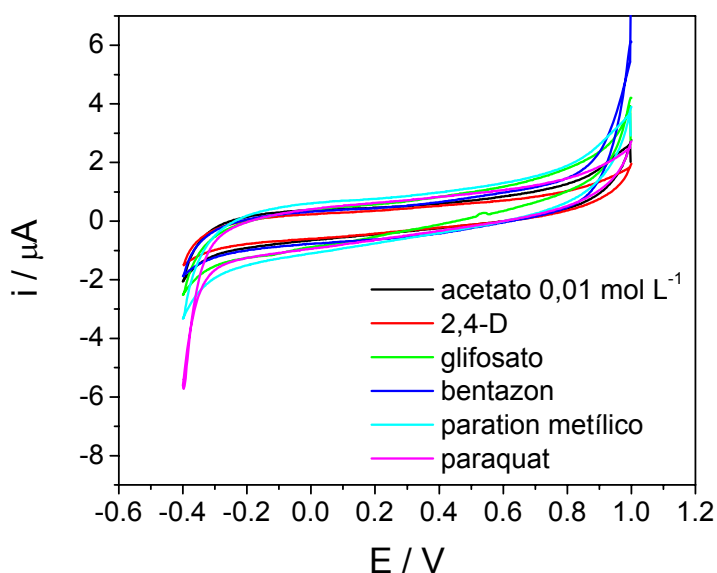


Figura 61. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPE3-PPY em acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e com adição de 50 mg L^{-1} de 2,4-D, glifosato, bentazon, paration metílico e paraquat. Eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Os resultados da Figura 61 mostram que não houve alterações apreciáveis nas respostas voltamétricas após a adição dos pesticidas em concentrações de 50 mg L⁻¹. Este resultado foi atribuído à uma barreira de resistividade provocada pelo filme de polipirrol depositado na superfície das partículas do substrato de grafite.

Os eletrodos modificados com polipirrol apresentaram respostas voltamétricas diferentes das observadas para os eletrodos modificados com polianilina. Estes resultados são reforçados pelo estudo de sorção (seção 5.2.1) onde os polímeros já apresentaram diferenças devido à seletividade e tempo de sorção. As diferenças foram atribuídas ao tipo de interação.

Foi observado que a polianilina desdopada (PANI-EB) interage melhor com os pesticidas de caráter ácido 2,4-D, glifosato e bentazon que são adsorvidos rapidamente e dopam por protonação.

O polipirrol apresentou fraca interação com os pesticidas 2,4-D e bentazon mostrando que o caráter ácido do analito não influencia no processo de sorção. Por sua vez, o pesticida paraquat interage intensamente com o polipirrol sendo adsorvido e apresentando respostas voltamétricas ao passo que praticamente não interage com a PANI. Este resultado foi atribuído às interações serem de origem eletrostática sem que ocorra a dopagem por protonação do PPY.

5.4- ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DA INTERAÇÃO DOS PESTICIDAS COM ELETRODOS MODIFICADOS.

5.4.1-Avaliação das respostas em eletrodo de carbono vítreo modificado com PANI-EB.

Inicialmente, para análise de cada pesticida a PANI-EB foi sintetizada eletroquimicamente na superfície de eletrodo de carbono vítreo. A Figura 62 mostra o voltamograma obtido pela síntese da polianilina dopada (PANI-ES) e logo após desdopada, (PANI-EB) em solução de acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

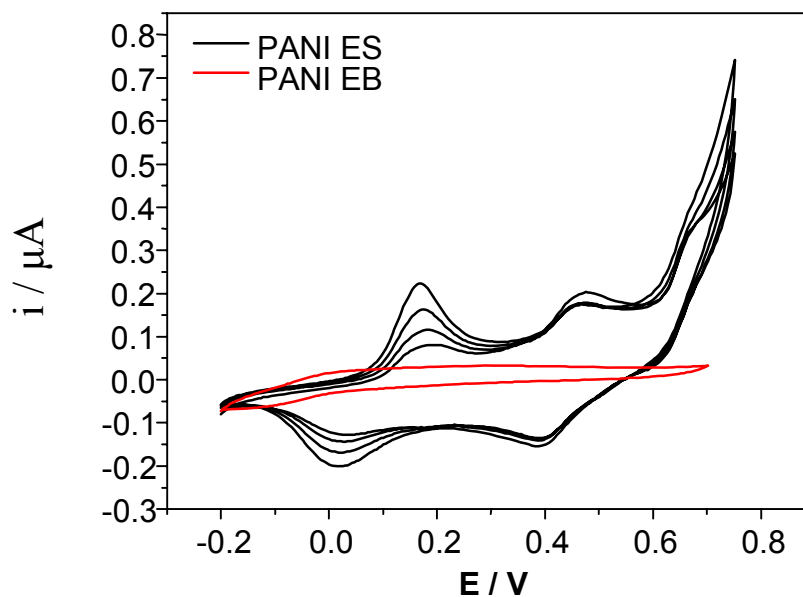


Figura 62. Voltamogramas cíclicos da síntese eletroquímica da polianilina nas formas dopada e desdopada. Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} .

Após a desdopagem do filme de polianilina o eletrodo foi submetido à análise de espectroscopia de impedância eletroquímica. As análises foram feitas com os eletrodos modificados sem adição dos pesticidas e após a adição dos pesticidas.

A Figura 63 mostra os espectros de impedância no plano complexo, obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com PANI antes e após a adição de 2,4-D à solução.

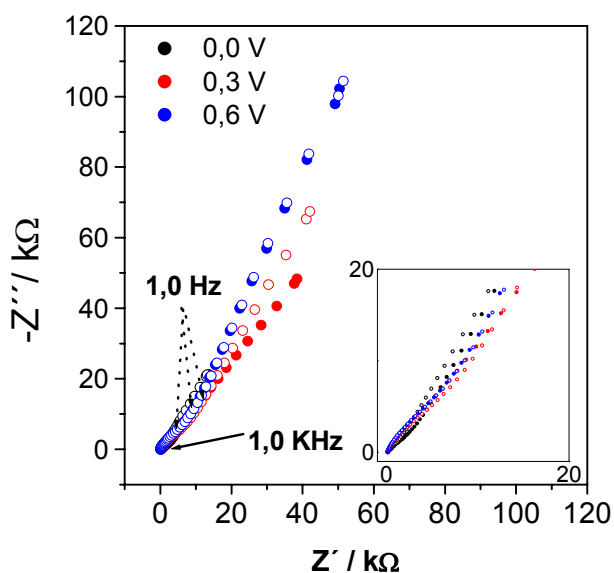


Figura 63. Espectros de impedância no plano complexo para o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de PANI em solução acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (●) e após adição de 50 mg L^{-1} de 2,4-D à solução de análise (○).

Os resultados da literatura mostram que em análise de filmes de PANI por espectroscopia de impedância são observados espectros com a forma de semicírculos, em regiões de alta frequência, que pode ser modelado por um circuito elétrico incluindo um capacitor em paralelo com um resistor, (RC paralelo)⁹². No diagrama obtido com filme de PANI (Figura

63), este semicírculo em região de alta frequência não é observado. Este resultado pode ser atribuído à baixa espessura do filme de PANI eletrodepositado⁹². Adicionalmente, a PANI apresenta um semi-círculo em diagrama de plano complexo em sua forma reduzida ou completamente oxidada, respectivamente em potenciais negativo e altamente positivo⁹⁰.

Em potenciais intermediários correspondentes a forma semi-oxidada, as correntes devem ser puramente capacitivas e denominarem uma linha vertical. A estas condições gerais, também é necessário adicionar efeitos como alterações de rugosidade de superfície, o qual reduz os ângulos de fase obtidos⁹⁰.

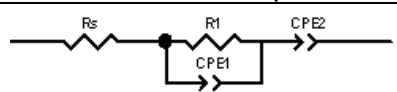
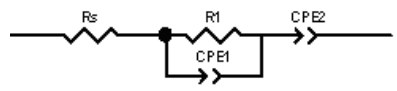
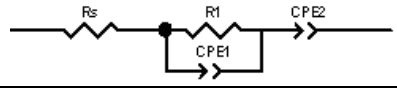
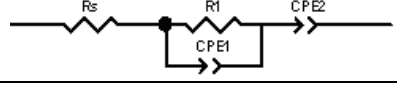
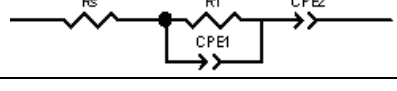
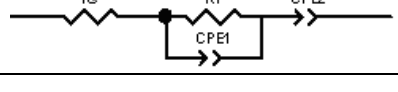
Os valores de impedância obtidos para a PANI são menores em potenciais baixos como de 0 e 0,4 V e se tornam maiores em altos potenciais, onde a PANI é totalmente oxidada. O efeito capacitivo pode ser observado em baixos potenciais enquanto que em altos potenciais o efeito resistivo torna-se mais evidente⁹¹.

Analisando o diagrama de plano complexo da Figura 63, foi verificado que após a adição do pesticida 2,4-D a solução, houve um leve aumento da contribuição do efeito capacitivo. Maiores diferenças foram observadas em potenciais mais positivos, com a diminuição do ângulo de fase. Estas variações foram atribuídas à oxidação da PANI gerando uma maior resistividade elétrica na superfície do eletrodo.

Para uma avaliação mais detalhada das diferenças apresentadas após a adição do pesticida foram realizados os cálculos de representação de circuito elétrico equivalente. Esta determinação foi realizada com o auxílio do

Software Zview 2.4. A Tabela 3 mostra a representação esquemática e os respectivos valores para na análise com o pesticida 2,4-D.

Tabela 3. Circuito elétrico equivalente e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo de carbono vítreo modificado na presença do pesticida 2,4-D, (unidade da CPE em $\mu\text{F}/\text{cm}^2$).

	Circuito elétrico equivalente	R1	CPE1	CPE2
0 V		1758	$2,81 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,62$	$5,59 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,65$
0,0CV/ pesticida		711.4	$6,27 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,55$	$5,63 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,66$
0,3V		2829	$1,64 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,81$	$2,29 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,64$
0,3V c/ pesticida		4033	$6,24 \times 10^{-6}$ $\alpha = 0,81$	$1,83 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,68$
0,6 V		4602	$6,64 \times 10^{-6}$ $\alpha = 0,79$	$1,33 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,74$
0,6 V c/ pesticida		4972	$6,02 \times 10^{-6}$ $\alpha = 0,79$	$1,30 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,74$

Analisando os valores da tabela 3 observa-se que com o aumento do potencial (0 a 0,6 V) a resistência em paralelo, R1 aumenta de valor até três vezes o valor inicial. Isto foi atribuído à oxidação da PANI aumentando a resistividade do filme. Somente em potencial de 0 V verificou-se que com a adição de 2,4-D, a resistência R1 torna-se menor. Este resultado pode ser explicado pela dopagem por protonação da PANI-EB, deixando o polímero com maior condutividade eletrônica e portanto fazendo com que ocorresse a diminuição da resistência elétrica do filme, (R1).

Um misto de controle cinético em frequências altas e difusão em baixas frequências pode ser atribuído a PANI em potenciais de 0 V, onde ocorre a redução da leucoemeraldina. Normalmente, neste potencial é

necessário a introdução de um elemento de fase constante (CPE1 e CPE2) como verificado nas representações dos circuitos equivalentes acima⁹². O contra-íon também tem influência significativa nos espectros de impedância e desta forma é verificada a alteração após a introdução do pesticida na solução.

Para valores de potencial entre -0,05 e 0,05V, os espectros de impedância podem ser interpretados por meio da seguinte função de transferência para o filme de PANI:

$$Z_{pf}(v\omega) = R_{\Omega} + \{[CPE]^{-1} + (R_{ct} + Z_{\omega})^{-1}\}^{-1} + (j\omega C_V)$$

onde $\omega = 2\pi f$ e R_{Ω} é a contribuição da resistência ôhmica à impedância, $[CPE] = [C_{dl}(v\omega)^{\alpha}]^{-1}$ envolve a capacitância da dupla camada e o parâmetro α representa constantes de tempo devido a heterogeneidades de superfície. R_{ct} é associada à resistência de transferência de carga, C_L é uma pseudo-capacitância relacionada ao transporte de carga e acumulação de processos na superfície do filme e Z_{ω} é a impedância de difusão⁹³.

Desta forma os elementos de fase constante, obtidos por meio dos cálculos dos circuitos elétricos estão de acordo com a literatura. Adicionalmente, em análise do potencial de 0 V, após a adição do pesticida à solução, além da diminuição do valor da resistência R1, foi verificado também um aumento dos valores de elemento de fase CPE1 e CPE2. Este aumento foi atribuído ao aumento da capacitância da dupla camada, correspondendo à incorporação do pesticida com subsequente dopagem da PANI-EB.

Assim, para evitar os efeitos de oxidação do filme de PANI, observado nos potenciais de 0,3 e 0,6 V, as análises dos pesticidas bentazon e glifosato foram realizadas apenas no potencial de 0 V, conforme apresentado nas Figuras 64 e 65.

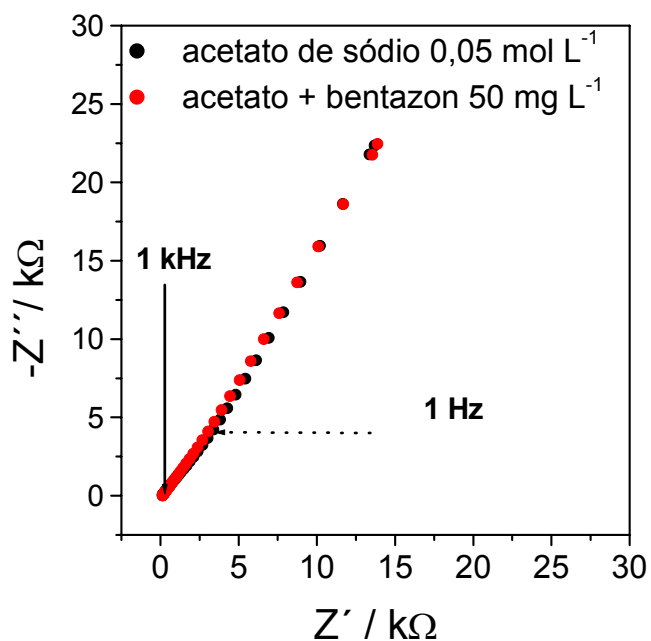


Figura 64. Espectros no plano complexo para o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de PANI, em solução de acetato de sódio 0,5 mol L⁻¹ e com a adição de 50 mg L⁻¹ de bentazon.

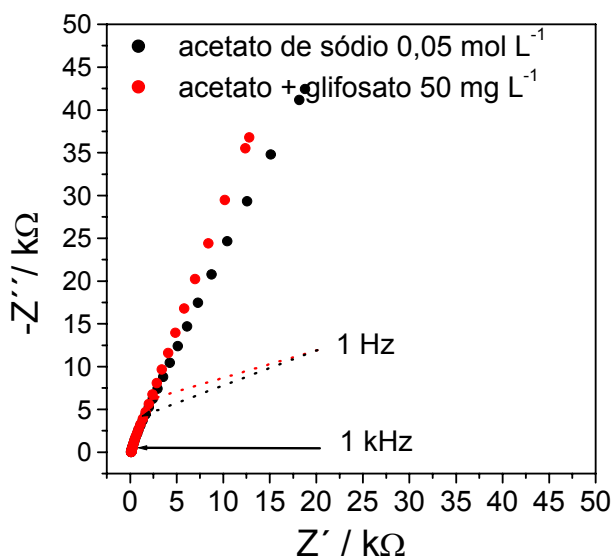
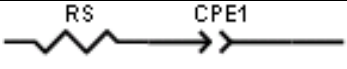
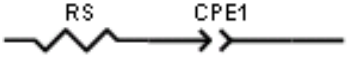
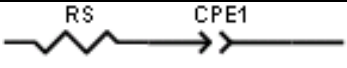
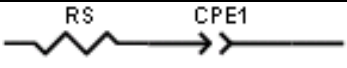


Figura 65. Espectros de impedância no plano complexo para o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de PANI em solução de acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e após a adição de 50 mg L^{-1} de glifosato.

Na análise do diagrama de plano complexo apresentado na Figura 64, para o bentazon, não foram verificadas alterações apreciáveis após a adição do pesticida. Já no diagrama de plano complexo obtido para o glifosato (Figura 65) foi observado que após a adição do pesticida houve um leve aumento na capacitância. Este fato pode ser atribuído à dopagem da PANI pela adição do pesticida, aumentando a condutividade do polímero.

Os valores de representação de circuito elétrico, determinados para os pesticidas bentazon e glifosato são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo de carbono vítreo modificado com PANI na presença dos pesticidas bentazon e glifosato a 0 V.

Análise	Representação	Rs	CPE1
PANI sem adição de bentazon		104,5	$5,25 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,58355$
PANI com adição de bentazon		124,7	$5,51 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,59$
PANI sem adição de glifosato		114,7	$2,89 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,80$
PANI com adição de glifosato		116,8	$3,69 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,82$

Analisando a representação dos circuitos encontrados para as análises, não foi verificada a resistência elétrica em paralelo da dupla camada do filme, demonstrando uma alta condutividade do polímero. Este resultado foi atribuído à espessura extremamente baixa dos filmes de PANI depositados nas análises do bentazon e do glifosato.

A Tabela 3 reforça os resultados encontrados para o pesticida 2,4-D na Figura 63, mostrando que após a adição dos pesticidas ocorre um aumento do valor do elemento de fase constante (CPE1). Este aumento também foi atribuído a capacitância da dupla camada do filme, devido à dopagem da PANI. Os resultados são mais evidentes na presença do pesticida glifosato.

Cabe salientar, que tanto nos estudos de efeito de dopagem da PANI em lâminas de vidro (seção 5.2.2) quanto na comparação das respostas de voltametria cíclica com o eletrodo CPE3-EB (seção 6.2.5), o glifosato apresentou maiores interação e resposta eletroquímica, quando comparado aos outros pesticidas.

5.4.2- Avaliação das respostas em eletrodo de pasta modificado CPE3-EB

A Figura 66 mostra as respostas obtidas nos espectros de impedância de plano complexo para o eletrodo CPE3-EB em um estudo comparativo para os potenciais de 0 V, 0,3 V e 0,6 V.

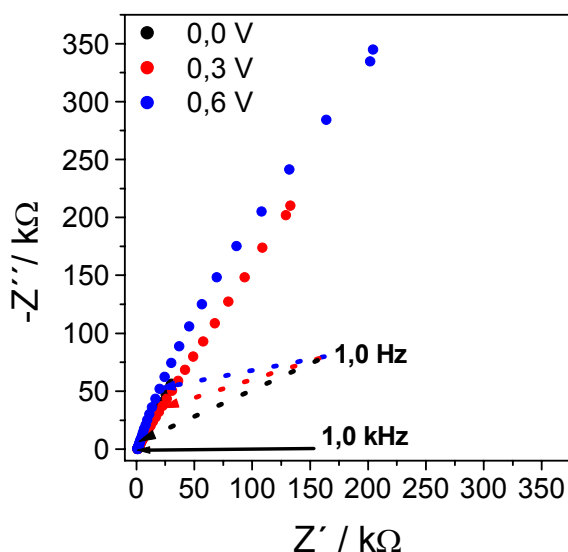
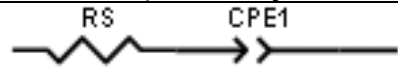
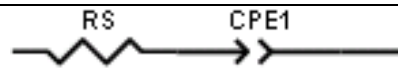
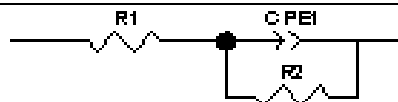


Figura 66. Representação de espectros de impedância no plano complexo para o eletrodo CPE3-EB a 0 V, 0,3 V e 0,6 V. Eletrólito suporte de acetato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE).

Pela análise dos resultados de espectroscopia de impedância da Figura 66, foi observado que em função do potencial de análise houve uma variação dos valores de impedância, atribuída ao aumento de transferência de carga devido à oxidação da PANI. A Tabela 5 mostra os resultados dos cálculos de representação de circuito elétrico para o eletrodo modificado CPE3-EB nos potenciais de 0 V a 0,6 V.

Tabela 5. Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB para os potenciais de 0 V a 0,6 V.

	Representação	R2	CPE1
0 V		_____	$2,22 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,68$
0,3V		_____	$5,63 \times 10^{-6}$ $\alpha = 0,56$
0,6 V		$1,64 \times 10^{-6}$	$3,37 \times 10^{-6}$ $\alpha = 0,79$

Analisando os dados da Tabela 5 verificou-se que para os potenciais de 0,0 e 0,3V, o circuito equivale a uma resistência ôhmica da solução seguido da presença de um elemento de fase constante (CPE). Em 0,6 V aparece uma resistência em paralelo R2 que foi atribuída a oxidação da PANI.

Nas análises com a adição de pesticidas à solução, também realizadas nos três potenciais, não se observou diferenças apreciáveis entre as medidas em 0 V e as em 0,3 e 0,6 V. As diferenças encontradas foram atribuídas à oxidação da PANI com o aumento de potencial de análise.

De modo a minimizar os efeitos apresentados pela oxidação da PANI em altos potenciais, os resultados a seguir foram obtidos em potencial de análise de 0 V. Para avaliar o efeito de cinética de sorção na superfície do eletrodo, as análises foram realizadas também após 24 horas após a adição dos pesticidas às soluções. A Figura 67 abaixo mostra os espectros de impedância no plano complexo resultantes da adição do 2,4-D a solução em potencial de análise de 0 V.

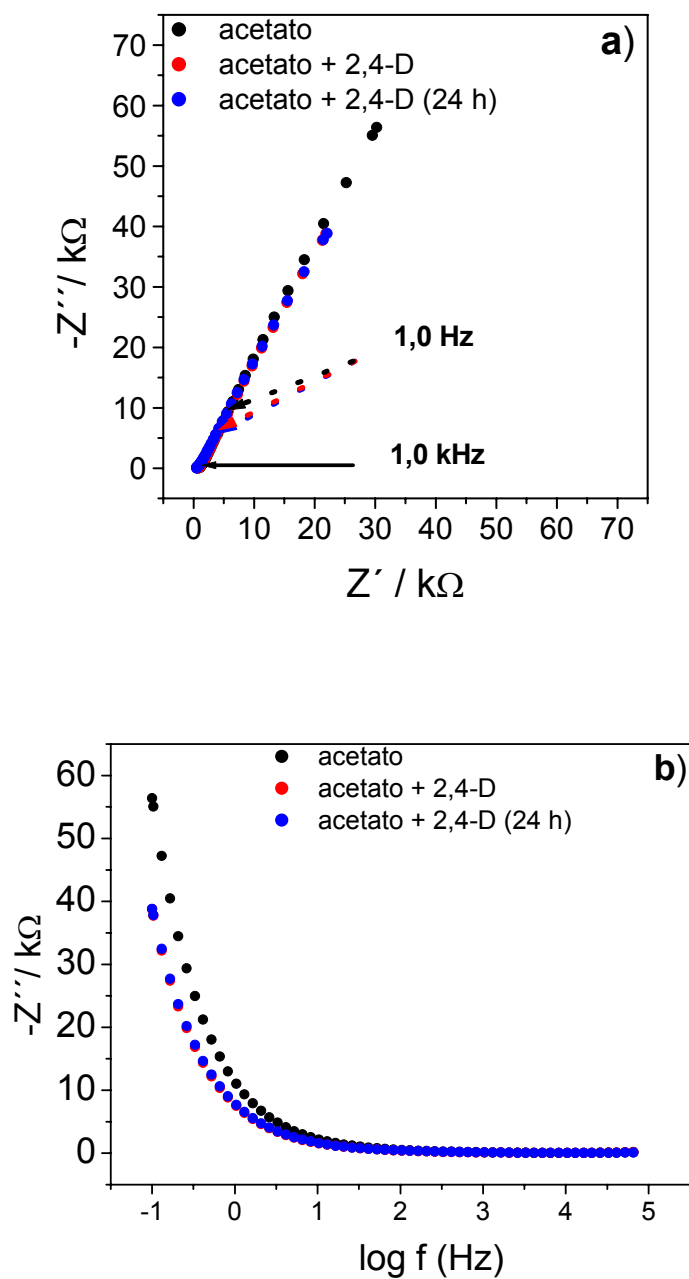





Figura 67. Espectros de impedância no plano complexo para o eletrodo CPE3-EB em acetato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), após a adição de 50 mg L^{-1} de 2,4-D à solução e 24 horas após a adição do pesticida. Potencial de análise de 0 V.

Analisando os resultados da Figura 67 a) foi observado que os valores de impedância são diminuídos após a adição do 2,4-D e

permanecem praticamente inalterados após o período de 24 horas. Pelos resultados da Figura 67b) este efeito é observado de forma mais evidente.

A Tabela 6 apresenta os resultados dos cálculos de representação de circuito elétrico para o eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida 2,4-D para o potencial de 0 V.

Tabela 6. Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida 2,4-D para o potencial de 0 V.

	Representação	CPE1
CPE3-EB		$2,22 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,68$
CPE3-EB + 2,4D		$3,25 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,67$
CPE3-EB + 2,4D (após 24 horas)		$3,26 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,65$

Analisando os dados da Tabela 6 é observado que o circuito equivale à resistência ôhmica da solução seguido da presença de um elemento de fase constante (CPE1). Os cálculos mostram que após a adição de 2,4-D a solução ocorre um aumento do valor de CPE1 o qual foi atribuído ao aumento da capacitância da dupla camada do filme de PANI devido a protonação pelo pesticida. Foi observado também, que a dopagem acontece rapidamente, uma vez que após 24 horas em solução, não houve alteração dos valores dos componentes de circuito obtidos.

A Figura 68 abaixo, mostra os espectros de impedância no plano complexo, resultantes da adição do bentazon à solução, em potencial de análise de 0 V.

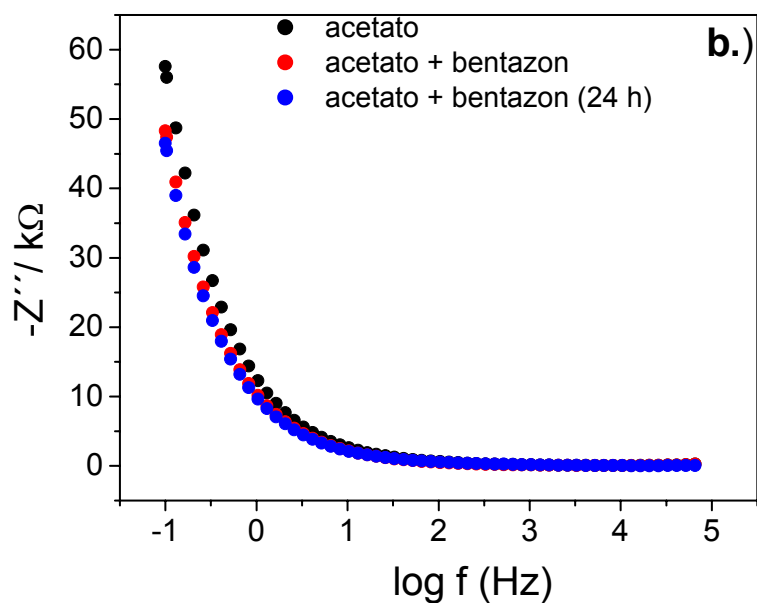
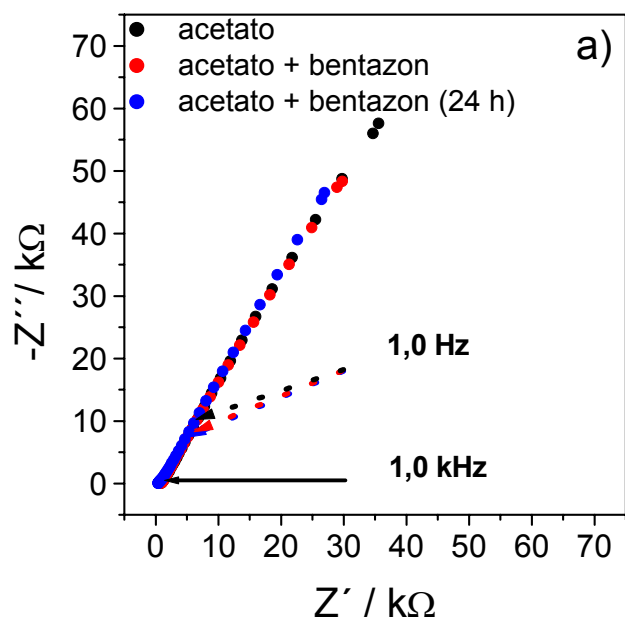


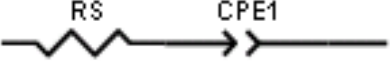
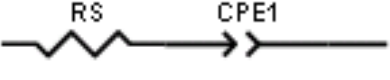
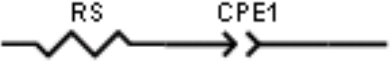
Figura 68. Espectros de impedância no plano complexo para o eletrodo CPE3-EB em acetato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), após a adição de 50 mg L^{-1} de bentazon à solução e 24 horas após a adição do pesticida. Potencial de análise de 0 V .

Analisando os resultados da Figura 68 foi observado que os valores de impedância são diminuídos após a adição do bentazon com menor

intensidade em relação ao 2,4-D, (Figura 67) Este fato pode ser atribuído ao menor valor de pKa para o bentazon, bem como cinética de sorção mais lenta em relação do 2,4D. No entanto, análogo aos resultados obtidos para o 2,4-D, os valores de impedância permanecem inalterados após o período de 24 horas, indicando que a sorção do pesticida no eletrodo ocorre de maneira suficiente rápida para detecção.

A Tabela 7 apresenta os resultados dos cálculos de representação de circuito elétrico para o eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida bentazon para o potencial de 0 V.

Tabela 7. Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida bentazon para o potencial de 0 V.

	Representação	CPE1
CPE3-EB		$2,04 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,66$
CPE3-EB + bentazon		$2,44 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,67$
CPE3-EB + bentazon (após 24 horas)		$2,68 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,62$

Os cálculos mostram resultados muito similares aos obtidos com o pesticida 2,4-D. Após a adição de bentazon, ocorre um aumento do valor de CPE1 relacionado com o aumento da capacitância da dupla camada do filme de PANI, devido a protonação pelo pesticida.

A Figura 69 mostra os espectros de impedância no plano complexo, resultantes da adição do glifosato à solução em potencial de análise de 0 V.

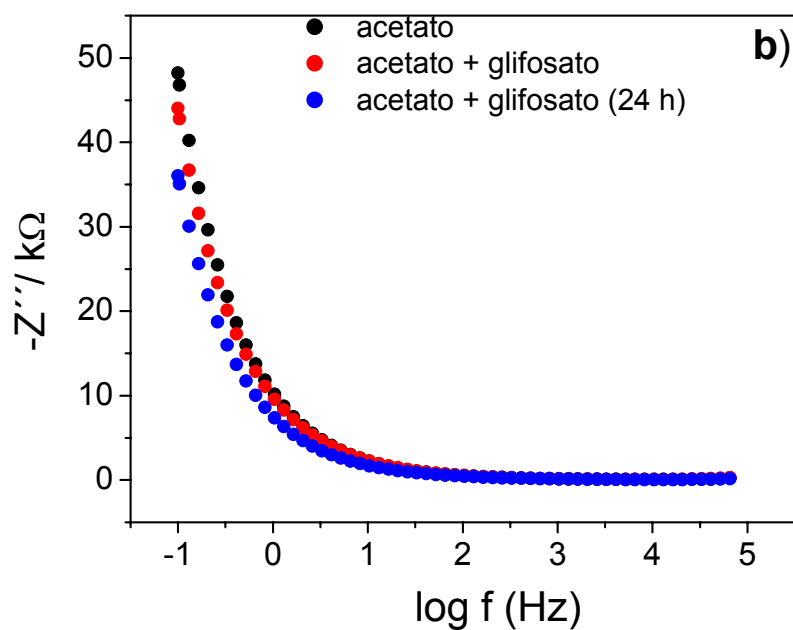
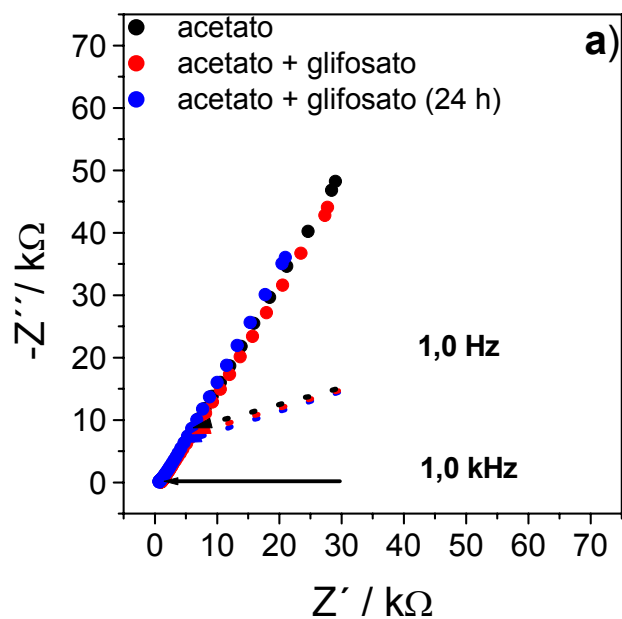


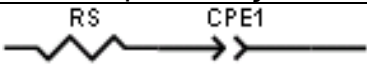
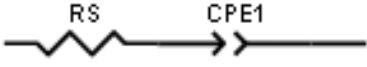
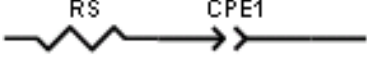
Figura 69. Espectros de impedância no plano complexo para o eletrodo CPE3-EB em acetato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), após a adição de 50 mg L^{-1} de glifosato à solução e 24 horas após a adição do pesticida. Potencial de análise de 0 V .

Analisando os resultados da Figura 69 foi observado que os valores de impedância são diminuídos com menor intensidade após a adição do glifosato em relação aos pesticidas 2,4-D e bentazon (Figura 67 e 68 respectivamente). Este resultado foi atribuído a uma possível cinética de sorção mais lenta do glifosato na superfície do eletrodo. Esta hipótese não pode ser confirmada pelos estudos de sorção (seção 5.2.2), uma vez que o glifosato não apresentou absorção nos espectros de UV-visível.

Após o período de 24 horas, ocorre uma diminuição significativa dos valores de impedância, indicando que a sorção do pesticida no eletrodo ocorre de maneira mais lenta, mas suficientemente rápida para detecção e protonação do polímero, como foi observado nos estudos de dopagem e voltametria cíclica, (seções 5.2.2 e 6.2.5 respectivamente).

A Tabela 8 apresenta os resultados dos cálculos de representação de circuito elétrico para o eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida glifosato para o potencial de 0 V.

Tabela 8. Representação e valores dos circuitos elétricos calculados na caracterização do eletrodo CPE3-EB e após a adição do pesticida glifosato para o potencial de 0 V.

	Representação	CPE1
CPE3-EB		$2,47 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,65$
CPE3-EB + bentazon		$2,65 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,63$
CPE3-EB + bentazon (após 24 horas)		$3,42 \times 10^{-5}$ $\alpha = 0,63$

Os cálculos mostram resultados muito similares aos obtidos com os pesticidas 2,4-D e bentazon. No entanto, foi verificado que a dopagem

ocorre de maneira mais lenta, uma vez que o aumento do valor de CPE1 ocorre de forma significativa após 24 horas da adição do glifosato à solução.

De maneira geral, os resultados de espectroscopia de impedância para o eletrodo CPE3-EB reforçam os resultados já apresentados nos estudos de sorção (seção 5.2.1), dopagem em lâminas de vidro (seção 6.2.5) e de voltametria cíclica (seção 5.2.1). As alterações das respostas eletroquímicas foram atribuídas a dopagem por protonação da PANI-EB pela ação dos pesticidas 2,4-D, bentazon e glifosato, todos de caráter ácido.

A explicação para dopagem da PANI-EB, sem alteração do pH do meio, foi atribuída à característica específica destes pesticidas em serem adsorvidos rapidamente pelo polímero condutor originando uma alteração do pH na superfície do eletrodo.

Desta forma, o eletrodo compósito CPE3-EB pode ser uma boa opção como material de sensor eletroquímico de presença destes pesticidas em águas naturais de pH neutro.

Na seção a seguir está apresentado uma nova metodologia eletroanalítica para o sensoriamento remoto de pesticidas, “Batch Injection Analysis” (BIA), a qual já é utilizada com sucesso na detecção de traços de metais em amostras naturais.

5.5-DETERMINAÇÃO DOS PESTICIDAS POR "BATCH-INJECTION ANALYSIS" (BIA)

A metodologia de BIA já utilizada com sucesso na detecção de traços de metais em amostras naturais foi utilizada para avaliar o potencial de determinação dos pesticidas paraquat, 2,4-D, bentazon e glifosato. A metodologia tem inúmeras vantagens do ponto de vista analítico, como a utilização de microvolumes de injeção de amostra, alta velocidade de análise, obtenção de respostas imediatas, a não necessidade de renovação da superfície do eletrodo, realização de dezenas de análises sem a troca do eletrólito suporte e possibilidade de utilização de um sistema portátil.

5.5.1-Estudo eletroanalítico em eletrodo de carbono vítreo

O paraquat foi determinado com auxílio da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) em eletrodo de trabalho de carbono vítreo versus eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Alguns parâmetros experimentais como velocidade de varredura, tempo e volume de injeção bem como faixa de concentração do pesticida, foram avaliados. A Figura 70 apresenta os voltamogramas obtidos na determinação do paraquat em diferentes velocidades. A frequência utilizada foi de 250 Hz com 1 mV de amplitude. Observa-se uma melhor resposta, tanto em termos de definição do pico de redução do paraquat, quanto do valor de corrente de pico para a menor velocidade. Portanto, a velocidade de 250 mV s⁻¹ foi selecionada para os testes posteriores.

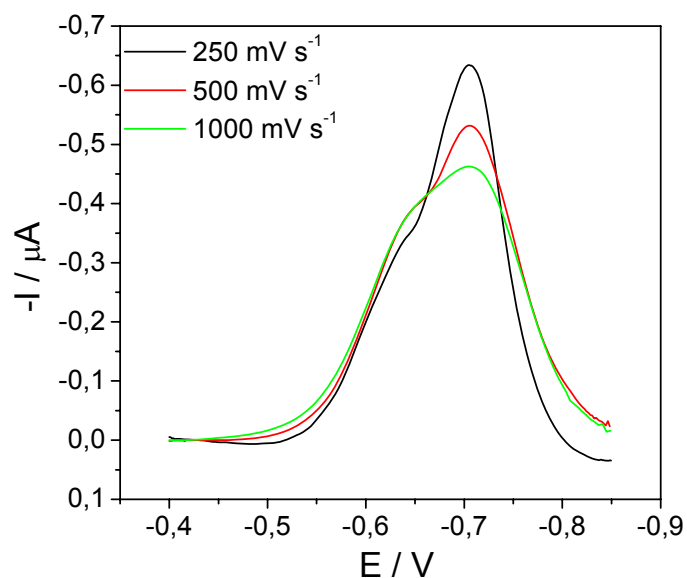


Figura 70. Voltamogramas de onda quadrada (SWV), obtidos por BIA do pesticida paraquat ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) em tampão fosfato ($\text{pH} = 6,9$) com distintas velocidades de varredura.

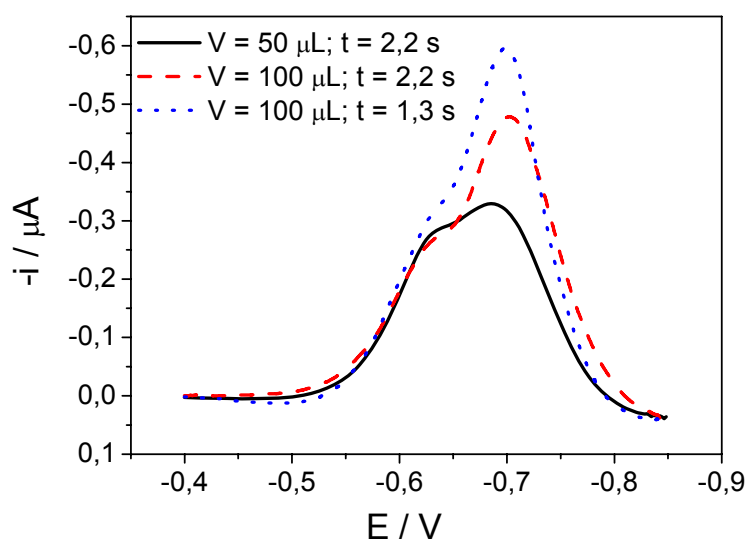
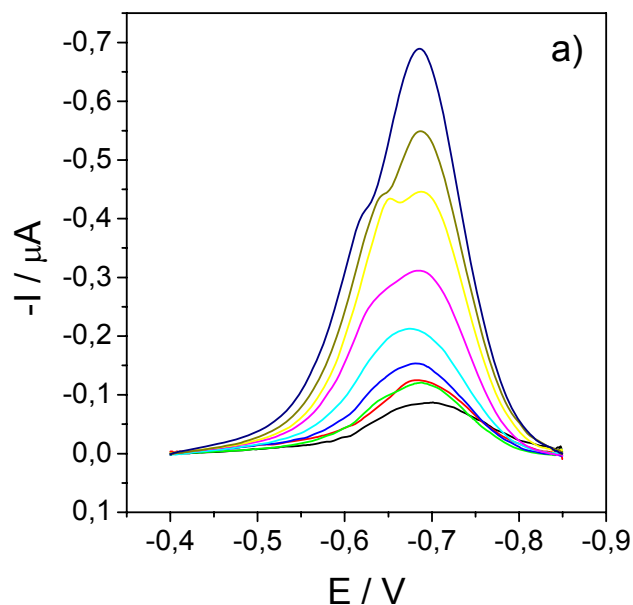


Figura 71. Testes de volume e tempo de injeção na detecção do pesticida paraquat ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) por voltametria de onda quadrada (SWV) em célula de BIA. Eletrólito suporte, tampão fosfato ($\text{pH} = 6,9$).

Os resultados de variação de volume e tempo de injeção são apresentados na Figura 71. Pela análise dos voltamogramas observou-se

que a maior corrente de pico ocorre para 100 μL , o qual foi selecionado como volume de injeção das análises posteriores. Adicionalmente, foi verificada melhor resposta para o tempo de injeção de 1,3 segundos quando comparado ao tempo de 2,2 segundos, (tempo total de análise de 1,8 s a $0,25 \text{ mV s}^{-1}$). Isto pode ser explicado pelo fato de que com um tempo de injeção de 2,2 s, apenas metade da alíquota de 100 μL tenha sido injetada no momento da varredura no potencial de $-0,7 \text{ V}$.

Uma vez definidos os parâmetros velocidade de varredura, volume e tempo de injeção, foi obtida uma curva analítica com injeção de concentrações conhecidas do paraquat, de 0,2 a 10 mg L^{-1} , conforme apresentado na Figura 72.



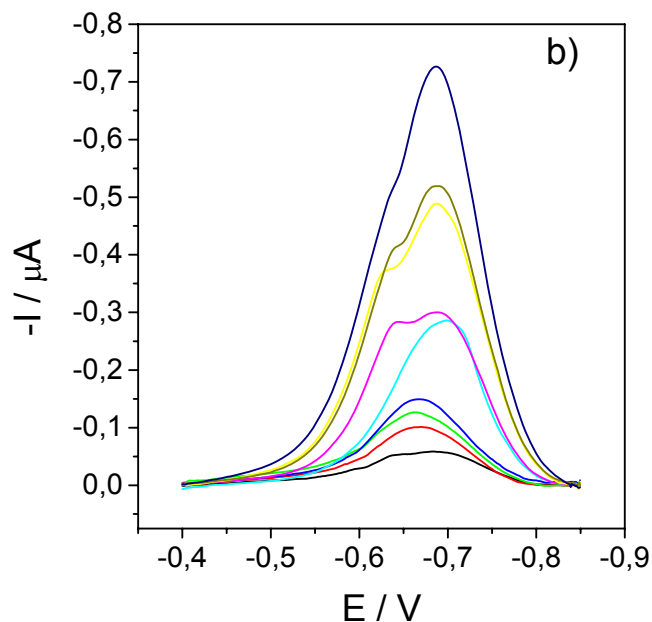


Figura 72. Voltamogramas de onda quadrada do paraquat em tampão fosfato (pH = 6,9) com diversas concentrações 0,2 a 10,0 mg L⁻¹, na ordem crescente (a) e decrescente (b).

Pela Análise dos voltamogramas da Figura 72, observou-se que com injeções de volumes de apenas 100 μL de solução do pesticida foi possível verificar a presença dos picos de redução do pesticida em concentrações de até 0,2 mg L⁻¹. Adicionalmente, verificou-se que a técnica de BIA tem vantagens também do ponto de vista analítico. Não há renovação da superfície do eletrodo nem a troca da solução da célula, mesmo após subseqüentes análises. Isto se deve ao pequeno volume de solução do pesticida injetado diretamente à superfície do eletrodo, em velocidade constante, durante as análises. Utilizando os valores de corrente de pico de redução dos voltamogramas da Figura 72, foi obtida a curva de calibração para a determinação do paraquat por BIA (Figura 73). Dois fatos a serem observados neste tipo de análise são que não há renovação da superfície do

eletrodo ou troca de solução durante a análise, aspectos importantes do ponto de vista analítico.

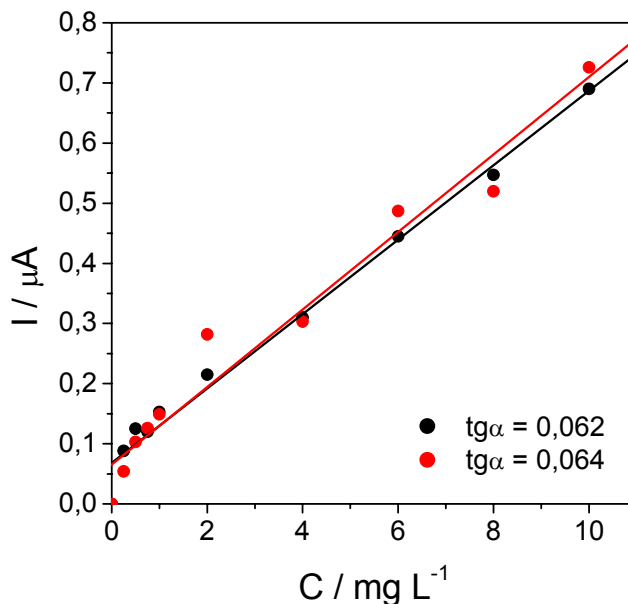


Figura 73. Curva de calibração do paraquat em célula eletroquímica de BIA: a) de 0,1 a 10 mg L⁻¹ ($r^2 = 0,99$) e b) de 10 a 0,1 mg L⁻¹ ($r^2 = 0,98$).

Observa-se que não há diferença significativa das correntes de pico obtidas nos 2 sentidos de adição de padrão e, portanto, um ajuste único dos dados pode ser obtido e utilizado. Este resultado mostra a reprodutibilidade da técnica, apresentando baixa acumulação do pesticida à superfície do eletrodo após subseqüentes análises. O limite de detecção determinado foi de 0,12 mg L⁻¹.

Para efeitos de comparação com o resultado obtido por BIA na determinação do paraquat com eletrodo de carbono vítreo, foram realizadas medidas também com um eletrodo de carbono vítreo modificado com náfion e mercúrio. Os resultados comparativos desses 2 eletrodos são apresentados na Figura 74.

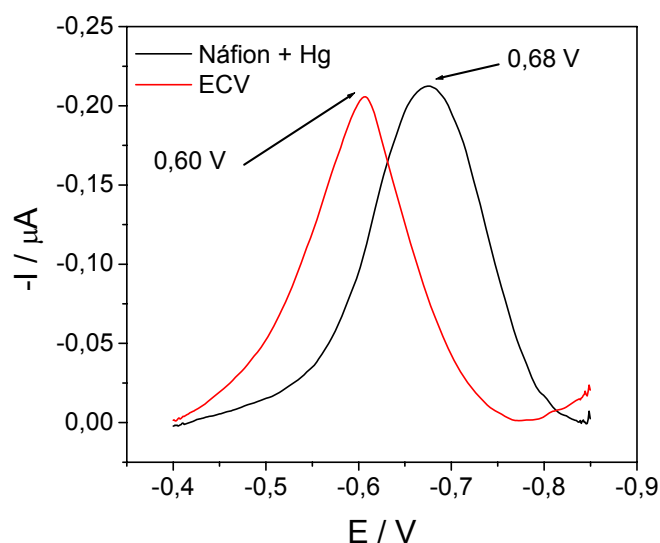


Figura 74. Voltametria de onda quadrada do paraquat ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) em tampão fosfato ($\text{pH} = 6,9$) em célula de BIA com eletrodo de carbono vítreo modificado com Náfon e Mercúrio e eletrodo de carbono vítreo polido.

Pela análise dos voltamogramas da Figura 74 observou-se que na célula eletroquímica de BIA em tampão fosfato, o eletrodo de carbono vítreo recoberto com Náfon e mercúrio apresenta um deslocamento do potencial de redução do Paraquat para um valor ligeiramente catódico em relação ao verificado com o eletrodo de carbono vítreo polido. No entanto não houve alteração da intensidade de corrente de pico para a mesma concentração de pesticida. Uma vantagem da utilização do náfon e mercúrio é que a modificação da superfície do eletrodo pode proteger a superfície contra possíveis adsorções de produtos ou reagentes na superfície do eletrodo.

5.5.2- Estudo eletroanalítico em eletrodo de pasta modificado CPE3-EB

Medidas de redução eletroquímica foram realizadas com auxílio da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) de soluções do “branco” de acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e soluções de acetato com os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon em concentrações de 50 mg L^{-1} . O intervalo de potencial utilizado foi de $-0,2$ a $0,75 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 250 mV s^{-1} e amplitude de $1,0 \text{ mV}$. O volume de amostra foi de $100 \text{ }\mu\text{L}$ com tempo de injeção de $1,3$ segundos. Os voltamogramas são apresentados na Figura 75.

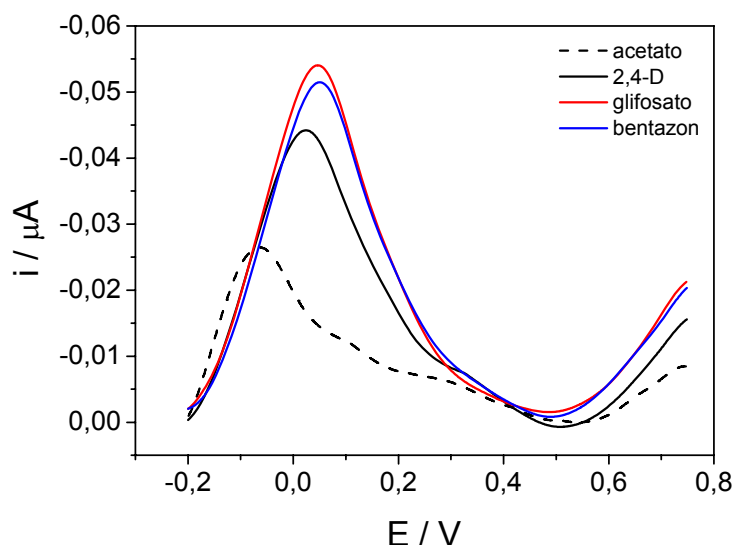


Figura 75. Voltametria de onda quadrada do eletrodo CPE3-EB em célula de BIA: acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,9$) e com os pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon. Concentrações dos pesticidas de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Pela análise dos resultados da Figura 75 foi observado que as correntes de pico obtidas pela injeção de amostra com o pesticida são maiores em relação as correntes obtidas após injeção de solução do branco,

(acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$). O aumento da corrente de redução foi atribuído à redução do pesticida na interface polímero-solução. Os resultados mostraram boa reprodutibilidade, no entanto pouco sensíveis.

As vantagens da utilização deste método foram:

- A não necessidade de renovação da superfície do eletrodo após subseqüentes análises possibilitando intercalar entre soluções do branco e dos pesticidas;
- Aumento da reprodutibilidade sem renovação da superfície em eletrodo de pasta;
- Dezenas de análise com diferentes amostras com a mesma solução de eletrólito suporte;
- Velocidade de detecção superior;
- Volume de amostras de pesticidas muito baixo.

Uma vantagem adicional do sistema de BIA pode ser alcançada com a utilização de um potenciostato-galvanostato portátil, o PALMSENS. Este dispositivo possibilita análises em campo, onde as amostras naturais podem ser coletadas e imediatamente analisadas em célula eletroquímica de BIA. A Figura 76 a seguir mostra o sistema de BIA acoplado em um dispositivo PALMSENS.

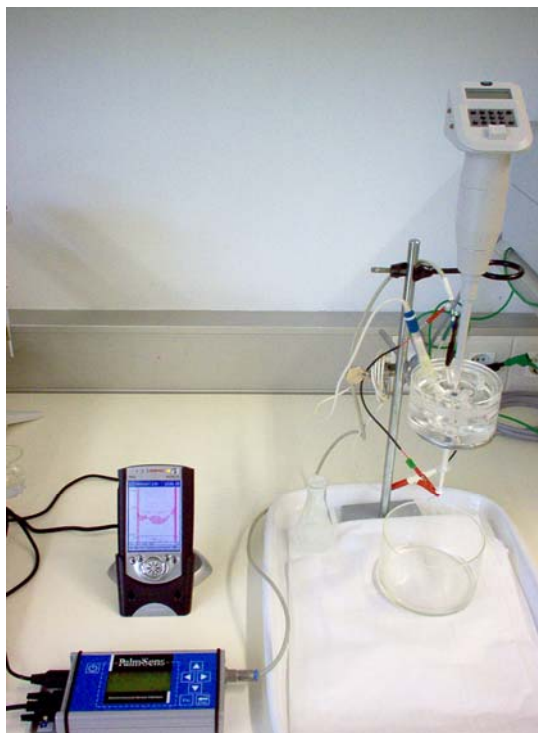


Figura 76. Foto da cela eletroquímica de BIA acoplada ao potenciostato-galvanostato portátil, PALMSENS.

Para efeito de demonstração e comparação os experimentos realizados com o eletrodo de pasta modificado CPE3-EB em célula eletroquímica de BIA foram reproduzidos utilizando o sistema portátil.

No entanto, o sistema portátil apresentou problemas na caracterização dos eletrodos de pasta. Até o momento, os resultados apresentaram alto nível de ruído os quais foram atribuídos às limitações do potenciostato PALMSENS aliadas à alta resistividade elétrica dos eletrodos de pasta modificados.

6. CONCLUSÕES

Os resultados mostram a possibilidade da aplicação de eletrodos de carbono vítreo na determinação eletroanalítica dos pesticidas paration metílico e paraquat, uma vez que estes apresentam respostas eletroquímicas bem definidas em meio neutro a levemente ácidos e básicos, com limites de detecção da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹.

Pela análise de voltametria de pulso diferencial, o herbicida bentazon apresentou um pico de oxidação, que desaparece após varreduras seqüenciais, devido à formação de um filme de passivação na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

A modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo pela deposição eletroquímica de um filme fino de polianilina não se apresentou como boa alternativa na determinação dos pesticidas por técnicas voltamétricas, devido ter sido formada uma barreira de resistividade, mascarando os picos de redução e ou oxidação dos pesticidas.

Um grande avanço foi alcançado na caracterização do tipo de interação entre os pesticidas utilizados neste trabalho e os polímeros condutores polianilina e polipirrol. Verificou-se que há grande seletividade dos tipos de interação dentre pesticidas e os polímeros condutores.

Os resultados do experimento de sorção indicaram que existe de um modo geral, uma forte interação, entre os pesticidas estudados e os polímeros condutores polianilina e polipirrol. Pesticidas de caráter ácido como o 2,4-D, o glifosato e o bentazon foram adsorvidos com maior intensidade pela polianilina desdopada em meio neutro. Já o paration

metílico e o paraquat foram adsorvidos com maior intensidade pelo polipirrol também em meio neutro. O paraquat foi adsorvido com a mesma intensidade pelo polipirrol tanto em meio neutro como de ácido acético (pH = 3,0) mostrando que a adsorção, neste caso independe do pH.

No estudo de dopagem da PANI em lâminas de vidro observou-se que devido ao caráter ácido dos pesticidas 2,4-D, bentazon e glifosato, estes agem como dopantes protonando a polianilina após 24 horas de contato, entretanto sem alteração do pH do meio. Este resultado indicou que a dopagem por protonação ocorre após a adsorção dos pesticidas na polianilina.

Nos estudos voltamétricos dos eletrodos de pasta de carbono modificados com os polímeros condutores polianilina e polipirrol foi observado que os eletrodos modificados com polianilina (CPE2-EB e CPE2-ES), bem como os eletrodos de compósitos de polianilina e grafite (CPE3-EB e CPE3-ES) apresentaram aumento de corrente proporcional ao aumento da concentração dos herbicidas 2,4-D, glifosato e bentazon sem alteração do pH do meio. Melhores respostas foram obtidas com o eletrodo compósito CPE3-EB em meio neutro, apresentando portanto, potencial de utilização para fins analíticos.

Os pesticidas paration metílico e paraquat não são detectados pelo eletrodos modificados com a polianilina. Estes resultados mostram que a detecção eletroanalítica dos pesticidas 2,4-D, bentazon e glifosato pelos eletrodos de pasta modificados com polianilina são atribuídos a dopagem do polímero por protonação. Um estudo realizado com o eletrodo de pasta CPE3-EB em tampão fosfato, (pH = 6,9) comprova que esta dopagem por

protonação deve ocorrer após a adsorção rápida do pesticida pelo polímero uma vez que não ocorre a alteração do pH do meio.

Nos estudos voltamétricos com os eletrodos de pasta de carbono modificados com polipirrol em acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, observou-se que pesticidas glifosato e paraquat são detectáveis apenas pelo eletrodo da mistura de física do polímero condutor a pasta, não sendo observadas alterações dos voltamogramas após a adição dos pesticidas nos eletrodos compósitos. Os pesticidas 2,4-D, bentazon e paration metílico não foram detectados pelos eletrodos de pasta modificados com polipirrol. Estes resultados comprovam que a detecção do paraquat e do glifosato pelo polipirrol independem de protonação ao passo que as respostas dos pesticidas 2,4-D, glifosato e bentazon, nos eletrodos modificados com polianilina são devidas a adsorção por interações eletrostáticas seguidas do carácter ácido destes pesticidas.

O eletrodo de pasta de carbono modificado CPE3-EB foi escolhido como um possível precursor de um sensor para análise dos pesticidas 2,4-D, bentazon e glifosato, pois é capaz de detectar a presença destes pesticidas em concentrações relativamente baixas em solução em valores de pH comum de águas naturais.

Um importante avanço deste trabalho foi atribuído à introdução da técnica de BIA, uma ferramenta ainda completamente inexplorada para a determinação de pesticidas em solução, a qual foi testada para o pesticida paraquat.

A determinação eletroanalítica do paraquat pela metodologia de BIA apresentou resultados com boa sensibilidade, (limite de detecção da ordem

de 10^{-6} mol L⁻¹) e alta reprodutibilidade. Este resultado abre grande potencial de aplicação da técnica de BIA como uma nova e importante ferramenta para a determinação eletroanalítica de pesticidas.

A metodologia apresenta inúmeras vantagens do ponto de vista analítico como fácil execução dos experimentos, possibilidade de realização de dezenas de medidas utilizando uma mesma solução, volumes muito baixos do analito (50 µL) e tempos de análise menores que um segundo.

Outra vantagem é a possibilidade de utilização de sistemas portáteis, como demonstrado para o PALMSENS nos estudos com BIA, vislumbrando um futuro uso para o sensoriamento remoto de pesticidas.

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDEF. Associação Nacional de Defesa Vegetal. www.undef.com.br
2. WAICHMAN, A.V.; ROMBKE, J.; RIBEIRO, M.O.A.; NINA, N.C.S.; Use and fate of pesticides in the Amazon state, Brazil-Risk to human health and the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, v.9(6), p. 423-428, 2002.
3. DIETRICH, A.M.; DACOSTA, W.F. Measurement and Monitoring of Pollutants – literature review. *Water Environment Research*, v.69(4), p.391-403, 1997.
4. VAZ, C.M.P.; CRESTANA, E.S.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.M.; MASSAROPI, R.C.; AVACA. L.A. Determinação de Pesticidas por Técnicas Eletroanalíticas. *Pesticidas. R. Técnico. Científica, Curitiba-PR-Brasil*. V.6, p.55-74, 1996.
5. CARLOS MANOEL PEDRO VAZ. *Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e solução de solos*. Tese Doutorado, 1994, CENA-USP, Piracicaba.
6. FLEET. B. Electrochemical sensors for monitoring environmental pollutants. *Talanta*, v.39 (11), p. 1449-1457, 1992.
7. STREET, J.J.; PETERSON, W. M. Anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. In: *METHODS of soil analysis*. Part 2. 2 ed. Madison, SSSA. (Agronomy Monography, 9). Cap. 7, p.133-148, 1986.
8. ZUMAN P. Current status of polarography and voltammetry in analytical chemistry. *Analytical Letters*, v. 33(2), p. 163-174, 2000.
9. VAZ, C.M.P.; CRESTANA, E.S. Electroanalytical determination of the herbicide atrazine in natural waters. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v.62, p.65-76, 1996.
10. FRIESTAD, H.O.; BRONSTAD, J.O. Improved polarographic method for the determination of glyphosate in crop, soil and water. *Journal Association of Analytical Chemistry*, v. 68(1), p.76-79, 1985.
11. CABANILLAS, A.G.; DIAZ, T.G.; SALINAS, F.; ORTIZ, J.M.; KAUFFMANN, J.M. Differential pulse voltammetric determination of fenobucarb at a glassy carbon electrode, after its alkaline hydrolysis to a phenolic product. *Electroanalysis*, v.9(12), p.952-955, 1997.
12. VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.M.; AVACA. L.A.; CRESTANA, E.S.; Adsorption isotherms for atrazine measured by

- differential pulse polarography. *Electroanalysis*, v.9(12), p.956-958, 1997.
13. SREEDHAR, N.Y.; REDDY, P.R.K.; REDDY, S.R.J.; Electroanalytical Determination of the Fungicides Folpet, Phosmet and Dialifos in Grains and Soils. *Bulletin of . Chemical . Society. Japan*, v. 70, p.2425-2427, 1997.
 14. SREEDHAR, N.Y.; SAMATHA, K.R.; REDDY, P.R.K.; REDDY, S.J. Differential Pulse Polarographic Determination of Benfluralin and Trifluralin in Formulations Soils and Grains. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v.72(4), p.247-255, 1998.
 15. CABANILLAS, A.G.; DIAZ, T.G.; DIEZ, N.M.M.; SALINAS, F.; BURGUILLOS, J.M.O.; VIRE, J.C.; Resolution by polarographic techniques of atrazine-simazine and terbutryn-prometryn binary mixtures by using PLS calibration and artificial neural networks. *The Analyst*, v.125, p.909-914, 2000.
 16. MENDEZ, J.H.; MARTINEZ, R.C.; GONZALO, RE. Analytical and mechanistic aspects of the polarographic reduction of the herbicide pyrazon. *Electroanalysis*, v.2, p.389-396, 1990.
 17. CONCIALINI, V.; LIPPOLIS, M.T.; Preliminary studies for the differential pulse polarographic determination of a new class of herbicides: Sulphonylureas. *Analyst*, v.114(12), p.1617-1619, 1989.
 18. SMYTH, M.R.; OSTERYOUNG, J.G.; A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. *Analytica Chimica Acta*, v.96, p.335-344, 1978.
 19. SUBBALAKSHMAMMA, M.; REDDY, S.J.; Electrochemical reduction behavior and analysis of some organophosphorous pesticides. *Electroanalysis*, v.6, p.521-526, 1994.
 20. MENDEZ, J.H.; MARTINEZ, R.C.; DOMINGUEZ, F.B.; JIMENEZ, J.C. Determination of the pesticide fenthion and fenitrothion by flow-injection with amperometric detection. *Analytica Chimica Acta*, v.209(1-2), p.205-212, 1998.
 21. LIPPOLIS, M.T.; CONCIALINI. Differential pulse polarography: determination of the herbicide atrazine, prometryn and simazine. *Talanta*, v.35(3), p.235-236, 1988.
 22. SHAHAWI, M.S.; KAMAL, M.M. Determination of the pesticide Chlorpyrifos by cathodic adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.362, p.344-347, 1998.

23. LIN, M.S.; JAN, B.I.; LEU, H.J.; LIN, J.S. Trace measurement of dithiocarbamate based pesticide by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v.388, p.111-117, 1999.
24. OLMEDO, C.; DEBAN, L.; VAZQUEZ, D.; PARDO, R.; PALMERO, S. Polarographic study of the herbicide metamitron. *Electroanalysis*, v.6, p.694-702, 1994.
25. GOICOLEA, M.A.; ARRANZ, J.F.; BARRIO, R.J.; BALUGERA, G. Differential-pulse adsorptive stripping voltammetry of the herbicides metamitron and isometiozine. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.339, p.166-168, 1991.
26. PEDRERO, M.; CALVO, V.; VILLENA, F.J.M.; PINGARRÓN, J.M.; POLO, L.M. Determination of methoprotryne and terbutryn by adsorptive stripping voltammetry on the hanging mercury drop electrode. *Analyst*, v.118, p.1405-1410, 1993.
27. KOTOUCEK, M.; OPRAVILOVA, M. Voltammetric behavior of some nitropesticides at the mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, v.329, p.73-81, 1996.
28. SHAIDOVA, L.G.; FEDOROVA, I.L.; ULAKHOVICH, N.A.; BUDNIKOV, G.K. Stripping voltammetry of biologically active organic compounds as host-guest complexes at electrodes modified with crown ether. *Journal of Analytical Chemistry*, v.53(1), p.52-58, 1998.
29. HERNANDEZ, L.; HERNANDEZ, P.; LORENZO, E. Voltammetric determination of organic compounds using clay modified carbon paste electrodes. *Contemporary Electroanalytical Chemistry*, p.458. 1990.
30. BARRIO, R. J.; BALUGERA, Z. G.; GOICOLEA, M. A. Utilization of a silica-modified carbon paste electrode for the direct determination of todralazine in biological fluids. *Analytica Chimica Acta*, v.273, p.93-99, 1993.
31. WALCARIUS, A.; ROZANSKA, S.; BESSIERE, J.; WANG, J.; Screen-printed zeolite-modified carbon electrodes. *Analyst*, v.124, p.1185-1190, 1999.
32. GE, H.; HO, O.L.; YANG, X. Analysis of pesticides using a polypyrrole modified electrode. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.44, p.361-367, 1997.
33. MASSAROPI, M.R.C.; VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; CRESATANA, S. Utilização da polarografia de pulso diferencial na determinação de isotermas de sorção de Freundlich do herbicida 2,4-D em solos. IN: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E

ELETROANALÍTICA, 10, São Carlos-SP. Livro de Resumos. UFSCar/USP, 1996, p.137-139, ref. CCEA1.

34. MASSAROPI, M.R.C.; VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; CRESATANA, S. Análise polarográfica do herbicida trifluralina em soluções aquosas. IN: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Caxambú-MG, Livro de Resumos. Sociedade Brasileira de Química, 1995, ref. EQ-107.
35. CONSOLIN-FILHO, N.; CARRIZO, M.; VAZ, C.M.P.; MARTIN-NETO, L.; MATTOSO, L.H.C. Adsorção de herbicidas em polímeros. IN: SIMPÓSIO INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (SICEM 2000), Resumos estendidos, São Carlos, SP. USP-EESC-CETEPE, p.179-180, 2000.
36. PAUL, E.W.; RICCO, A.J.; WRIGHTON, M.S.; Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices. *Journal of Physical Chemistry*. v.89(8), p.1441-1447, 1995.
37. LOPEZ, C. A.; SAMPEDRO, C.; GOICOLEA, M.A.; GOMEZ, Z.B.; RODRIGUES, E.; BARRIO, R.J. Poly(3-methylthiophene)-coated carbon fiber microelectrode for the voltammetric measurement of herbicide metamitron. *Electroanalysis*, v.11(16), 1999.
38. ZEN, J.; JENG, S.; CHEN, H.; Determination of Paraquat by Square Wave Voltammetry at a Perfluorosulfonated Ionomer/Clay-Modified Electrode. *Analytical Chemistry*, v.68(3), p.498-502, 1996.
39. KROGER S.; TURNER, A.P.F.; MOSBACH, K.; HAUPT, K. Imprinted polymer-based sensor system for herbicides using differential-pulse voltammetry on screen-printed electrodes. *Analytical Chemistry*, v.71, p.3698-3702, 1999.
40. GE, H.; ZHAO, H.; WALLACE, G.G.; Development of a Polymer-Dispersed Mercury Modified Electrode. *Analytical Chemistry*, v.238 (2), p.345-350, 1990.
41. SADIK, O.A. Bioaffinity sensors based on conducting polymers: A short review. *Electroanalysis*, v.11(12), p.839-844, 1999.
42. CASTANHO, G.M.; VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S. Eletroanalytical Procedure for the Determination of Methylparathion in Soil Suspensions and its Application for Sorption Studies with Brazilian Soils. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 14(4), p. 594-600, 2003.

43. SONIA TOMIE TANIMOTO. *Comportamento Eletroquímico e Eletroanalítico do O,O-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenol) fosforotinato (fenitrothion)*. Dissertação (Mestrado), 2002, IQSC-USP.
44. DJENAINE DE SOUZA. *Estudos Mecanísticos da Redução do Herbicida Picloram por Voltametria de Onda Quadrada*. São Carlos, 2000, Dissertação (Mestrado) –IQSC-USP.
45. MULCHANDANI, A.; et al. Biosensors for direct determination of organophosphate pesticides. *Biosensors & Bioelectronics*, v.16, 225-230, 2001.
46. HERNÁNDEZ, L.; HERNÁNDEZ, P.; VICENTE, J. Voltammetric determination of methyl parathion, ortho, meta and para nitrophenol with a carbon paste electrode modified with C18. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v.345, p.712-715, 1993.
47. EXTTOXNET: *The extension Toxicology Network*. In: <http://exttoxnet.orst.edu/>
48. ALVAREZ, E.; SEVILLA, M. T.; PINILLA, J. M.; HERNANDEZ, L.; Cathodic StriPPYng Voltammetry of Paraquat on a Carbon Paste Electrode Modified with Amberlite XAD-2 Resin. *Analytica Chimica Acta*, v.260, p.19-23, 1992.
49. GLYPHOSATE: www.soils.wisc.edu/virtual_museum/glyphosate_tx.html.
50. MANZANILLA-CANO, J.Á.; BARCELO-QUINTAL, M.H.; REYES-SALAS, E.O. Electrochemical Elimination of the Pesticide Methylparathion in an Aqueous Medium. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v.75, p.387-405, 1999.
51. MANZANILLA-CANO, J.Á.; BARCELO-QUINTAL, M.H.; REYES-SALAS, E.O.; FLORES-RODRIGUEZ, J. Electrochemical behavior of methylparathion under UV irradiation. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v.80(2), p.115-127, 2001.
52. RADI, A.E. Adsorptive striPPYng determination of trifluralin on a glassy carbon electrode. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, v.76(1), p.61-68, 2000.
53. RUBINSTEIN, I. Voltammetric Study of Nitrobenzene and Related-Compounds on Solid Electrodes in Aqueous-Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.183(1-2), p.379-386, 1985.
54. RADI, A.E.; BELAL, F. Reaction of electrogenerated oxamniquine radical anion with glutathione. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.441(1-2), p.39-42, 1998.

55. WALCARIUS, A.; LAMBERTS, L. Square Wave Voltammetric Determination of Paraquat and Diquat in Aqueous Solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.406, p.59-68, 1996.
56. PINILLA, J.M.; HERNÁNDEZ, L.H.; SOBRINO, J.M.M.; ESCRIBANO, M.T. S. Determination of Paraquat by Cathodic Stripping Voltammetry after Accumulation Through the Formation of an Ion Pair on a Hanging Mercury Drop Electrode. *Electroanalysis*, v.5, p.79-83, 1993.
57. LU, T.; SUN, I.; Electrocatalytic Determination of Paraquat Using a Nafion Film Coated Glassy Carbon Electrode. *Talanta*, v.53, p.443-451, 2000.
58. NAVARATNE, A.; SUSANTHA, N. An Electroanalytical Sensor for the Detection of Gramoxone (Paraquat), *Analytical Letters*, v.33, p.1491, 2000.
59. MONK, P. M. S.; TURNER, C.; AKHTAR, S. P. Electrochemical behavior of methyl viologen in a matrix of paper. *Electrochim. Acta* v.44, p.4817-4816, 1999.
60. DE SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*. v.546(1), p.85-91, 2005.
61. GARRIDO, E.M.; LIMA, J.L.C.; DELERUE-MATOS, C.M.; BRETT, A.M.O. Electrochemical oxidation of bentazon at a Glassy Carbon Electrode. *Talanta*, v.46, p.1131-1135, 1998.
62. AMARANTE JR., O. P.; DOS SANTOS, T.C.R.; NUNES, G.S.; RIBEIRO, M.L. Breve revisão de Métodos de Determinação de Resíduos do Herbicida ácido 2,4-Dicloro-fenoxiacético (2,4-D). *Química Nova*, v.26(2) p.223-229, 2003.
63. OZKAN, D.; *et. All.* Heterostructured Fluorohectorite Clay as an Electrochemical Sensor for the Detection of 2,4-Dichlorophenol and the Herbicide 2,4-D. *Chemical Materials*, v.14, p.1755-1761, 2002.
64. PRIYANTHA, N.; TAMBALO, M. Metalloporphyrin-Coated Electrodes for Detection of 2,4-D. ACS SIMPOSIUM SERIES, v.511, p.41-47, 1992.
65. SATO, K.; JIN, J.Y.; TAKEUCHI, T.; MIWA, T.; SUENAMI, K.; TAKEKOSHI, Y.; KANNO, S. Integrated pulsed amperometric detection of glufosinate, bialaphos and glyphosate at gold electrodes in anion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*, v.919(2), p.313-320, 2001.
66. MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; BEJARANO, M.; MADRID, L.; UNDA BEYTIA, T. Cu(II)-Glyphosate System - A Study by Anodic-

StriPPYng Voltammetry and the Influence of Cu Adsorption by Montmorillonite. *Chemosphere*, v.28(2), p.2185-2196, 1994.

67. NELSON CONSOLIN FILHO. *Desenvolvimento de Novos Materiais na Determinação de Pesticidas*. São Carlos, 2003. Programa de Pós Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. IQSC/IFSC-USP.
68. MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: Síntese, Estruturas e Propriedades. *Química Nova*, v.19(4), p.388-399, 1996.
69. ZILBERMAN, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMAN, A.; HABA, Y.; NARKIS, M.; ALPERSTEIN, D. Conductive Blends of Thermally Dodecylbenzene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline with Thermoplastic Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.66, p.243-253, 1997.
70. PRON, A.; RONNOU, P.. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymers Science*, v. 27, p. 135-190, 2002.
71. ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M-A.; ALVES, O. L.. Nanocomposites glass/conductive polymers. *Synthetic Metals*, v. 99, p. 227-235, 1999.
72. GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS.. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals*, v. 36, p. 139-182, 1990.
73. SYED, A. A., DINESON, M. K.. Polyaniline: a novel polymeric material. *Talanta*, v. 38, p.815-837, 1991.
74. MACDIARMID, A.G. Polyaniline and Polypyrrole: where are we headed? *Synthetic Metals*, v. 84(1-3), p.27-34, 1997
75. FÁBIO RUIZ SIMÕES, *Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Condutores de Polianilina e Negro de Fumo*. São Carlos, 2001, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.
76. MAIA, D.; DE PAOLI, M-A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; Neves, S.. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, v. 23, p. 204- 215, 2000.
77. GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L.. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymers science*. V. 23, p. 1443-1484, 1998.
78. ENGERT, C.; UMAPATHY S.; KIEFER, W.; HAMAGUCHI, H.. Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, v. 218, p. 87-92, 1994.

79. KANATZIDIS, M. C.. Conductive polymers. *Chem. Eng. News*, v. 3, p. 36-54, 1990.
80. SCHNITZLER, D. C.. "Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel", Dissertação de Mestrado, DQ-UFPR, 2003.
81. RODRIGUES, M. A.; DE PAOLI, M-A.. Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). *Synthetic Metals*, v. 41-43, p. 2957-2962, 1991.
82. MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMASIRI, N. L. D. & EPSTEIN, A. J.; "Conducting Polymers". *Alcacer, L., ED.; Rider Pub, Dordrecht: Holand* 105, 1987.
83. WEI, Y.; JANG, G-W.; CHAN, C-C, HSUEH, K. F.; HARIHARAN, R.; PATEL, S. A.; WHITECAR, C. K.. Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. *Journal of Physical Chemistry*, v.94, p. 7716-7721, 1990.
84. DERONZIER, A.; MOUTET, J-C.. Polypyrrole films containing metal complex: syntheses and application. *Coordination Chemistry Reviews*. V.147, p. 339-371, 1996.
85. vZARBIN, A. J. Z.. "Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros condutores com Vidros Porosos", Tese de Doutorado, IQUnicamp, 1997.
86. BARISCI, J.N.; CONN, C.; WALLACE, G.G. Conducting Polymer Sensors, *TRIP*, v.4(9), p. 307-311, 1996.
87. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electroquímica, princípios, métodos e aplicações*. Coimbra: Almedina, 1996.
88. NOEL, M.; VASU, K.I. Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry *Aspect Publications*, London, 1990.
89. SOUSA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.; "Square wave voltammetry. Part I: theoretical aspects" *Química Nova*. v.26(2), p.81-89, 2003.
90. AGARWAL, P.; CRISALLE, O. D.; ORAZEM, M. E. Application of measurement models to impedance spectroscopy: II Determination of the stochastic contribution to the error structure. *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, n. 12, p. 4149-4158, 1995.
91. MACDONALD, D. D.; SIKORA, E.; ENGELHARDT, G. Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochim. Acta*, v. 43, p. 87-107, 1998.

92. CHIODELLI, G.; LUPOTTO, P. "Experimental Approach to the Impedance Spectroscopy Technique" *Journal of Electrochemical Society.*, v. 138(9), p. 2703-2704, September 1991
93. TANGUY, J.; SLAMA, M.; HOCLET, M.; BAUDOUIN, J. L. "Impedance Measurements on Different Conducting Polymers". *Synthetic Metals.* v.28, p.145-150, 1989.
94. GAZOTTI, JR, W. A.; MATENCIO, T.; DE PAOLI, M. A. "Electrochemical Impedance Spectroscopy studies for chemically prepared poly(o - methoxyaniline) doped with functionalized acids" . *Electrochimica Acta.* v.43, p.457-454, 1998.
95. BRETT, C.M.A.; OLIVEIRA BRETT, A.M.; COSTEL MITOSERIU, E L. "Amperometric batch injection analysis: theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous flow" *Electroanalysis*, v.7, p.225-229, 1995.
96. FUNGARO, D. A.; BRETT, C. M. A. "Microelectrode arrays: application in batch injection analysis" *Anal. Chim. Acta*, v.385, p.257-264, 1999.
97. FUNGARO, D. A.; BRETT, C. M. A.; Eletrodos modificados com polímeros perfluorados e sulfonados em aplicações em análises ambientais. *Química Nova* 23(6), 805-811, 2000.
98. WANG, J.; CHEN, L. Small Volume Batch-Injection Analyser, *Analyst*, v.119, p.1345-1348, 1994.
99. SIMOES, F.R.; MATTOSO, L.H.C.; VAZ, C.M.P. "Modified polyaniline-carbon paste electrode to electrochemical determination of 2,4-D herbicide" *Sensor Letters*, v. 2 (3/4), p.221-225, 2005.