

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT SOBRE ELETRODOS  
DE GRAFITE PIROLÍTICO MODIFICADOS COM FTALOCIANINA DE  
COBALTO UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA**

*Ilanna Campelo Lopes*

**São Luís  
2006**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT SOBRE ELETRODOS  
DE GRAFITE PIROLÍTICO MODIFICADOS COM FTALOCIANINA DE  
COBALTO UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA**

*Ilanna Campelo Lopes*

*Orientador: Prof°. Dr°. Auro Atsushi Tanaka*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

**São Luís  
2006**

Lopes, Ilanna Campelo

Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto utilizando voltametria de onda quadrada / Ilanna Campelo Lopes. – São Luís, 2006.

94f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão.  
Orientador: Auro Atsushi Tanaka

1. Eletroquímica. 2. Paraquat. 3. Grafite pirolítico. 4. Ftalocianina de cobalto I. Título.

CDU: 544.6

**DETERMINAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT SOBRE ELETRODOS  
DE GRAFITE PIROLÍTICO MODIFICADOS COM FTALOCIANINA DE  
COBALTO UTILIZANDO VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA**

*Ilanna Campelo Lopes*

**Aprovada em:   /   / 2005**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)  
DEQUI - CCET - UFMA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cleone das D. Campos Conceição (Co-orientadora)  
DEQUI - CCET - UFMA

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Alves Lacerda  
DEQUI - CCET - UFMA

---

Prof. Dr. Zeki Naal  
Departamento de Física e Química  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP

*“Bem aventurado o homem que encontra a sabedoria, e o homem que adquire conhecimento, pois ela é mais proveitosa do que a prata, e dá mais lucro do que o ouro.”*

*Provérbios 3:13 e 14*

*Dedico este trabalho*

*A Minha querida mãe Iolanda, em especial, a quem tenho me espelhado e devo toda a minha vida, por seus exemplos de coragem e perseverança, pela paciência, amor, compreensão e carinho.*

## *AGRADECIMENTOS*

*Agradeço a Deus, primeiramente, que me concedeu o dom da vida, pela capacidade de superar as dificuldades, pela segurança e por tudo que fez e que ainda fará.*

*A minha família, pelo amor e incentivo na realização deste projeto.*

*Ao professor Dr. Auro Atsushi Tanaka, meu especial agradecimento pela amizade, incentivo e orientação no decorrer do trabalho.*

*A Dr<sup>ra</sup>. Cleone das Dores Campos Conceição, pela colaboração e orientação dispensada neste trabalho.*

*Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica: Adilson, Aline, Anderson, Cindy, Cláudia, Cristiane, Jaldyr, Jota, Jaira, Luíza, Manoel, Quésia, Wilney e Wilton, pelas amizades construídas e companheirismo durante todos estes anos de convivência.*

*Ao professor Dr. Sérgio Antônio Spínola Machado, pelo apoio e confiança creditada no período de desenvolvimento de parte deste trabalho no Instituto de Química da USP - São Carlos - SP.*

*A aluna de pós-doutorado Djenaine De Souza, em especial, e a todos do laboratório GMEME, também da USP, pela receptividade, colaboração na dissertação desenvolvida e atenção dispensada.*

*Ao Eidi, em especial, pelo seu amor, compreensão e carinho.*

*A CAPES pela bolsa concedida, ao CNPq e a FINEP pelo auxílio cedido ao LELQ.*

*A todos os alunos e professores da Pós-graduação em Química da UFMA.*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>x</b>

<b>CAPITULO 1</b>	<b>1</b>
-------------------	----------

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>2</b>
---------------------	----------

<b>1.1 Considerações Gerais sobre Pesticidas.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Herbicida Paraquat.....</b>	<b>7</b>
<b>1.3 Aspectos Analíticos na Determinação de Paraquat.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4 Processos Eletroquímicos da Redução de Paraquat.....</b>	<b>10</b>
<b>1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados.....</b>	<b>13</b>
<b>1.6 Sensores Eletroquímicos.....</b>	<b>15</b>
<b>1.7 Desenvolvimento de Sensores a Base de Metaloftalocianinas.....</b>	<b>16</b>
<b>1.8 Voltametria de Onda Quadrada.....</b>	<b>19</b>
<b>1.8.1 Aspectos históricos e desenvolvimento teórico.....</b>	<b>22</b>
<b>1.8.2 Critérios de diagnósticos para reações redox.....</b>	<b>27</b>
<b>1.9 Objetivos.....</b>	<b>29</b>

<b>CAPITULO 2</b>	<b>31</b>
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
2.1 Célula eletroquímica.....	32
2.2 Eletrodos.....	32
2.3 Equipamentos e técnicas.....	35
2.4 Reagentes e soluções.....	36
2.5 Pré-tratamento das superfícies dos eletrodos GP e CV.....	37
2.6 Modificação das superfícies dos eletrodos GP.....	37
2.7 Análise das amostras ambientais por voltametria de onda quadrada.....	38
2.8 Coleta e armazenamento das amostras de água do rio.....	38
2.9 Limpeza da vidraria.....	39
<b>CAPITULO 3</b>	<b>40</b>
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
3.1 Redução de paraquat sobre eletrodos de carbono vítreo e grafite pirolítico por voltametria cíclica e de onda quadrada.....	41
3.2 Propriedades de eletrodos de grafite pirolítico modificados com metaloftalocianinas.....	44

<b>3.3 Estudo da redução de paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com metaloftalocianinas em solução aquosa.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4 Avaliação dos parâmetros experimentais.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.1 Eletroatividade do pesticida paraquat em eletrodo de grafite pirolítico modificado com ftalocianina de cobalto em diferentes eletrólitos.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4.2 Estudo da concentração e do tempo de adsorção do CoPc no eletrodo de grafite pirolítico.....</b>	<b>56</b>
<b>3.4.3 Variação da concentração hidrogênica do meio.....</b>	<b>58</b>
<b>3.5 Variação dos parâmetros voltamétricos (frequência, amplitude e incremento de aplicação dos pulsos de potencial)...</b>	<b>60</b>
<b>3.5.1 Componentes de pico.....</b>	<b>60</b>
<b>3.5.2 Variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial.....</b>	<b>62</b>
<b>3.5.3 Variação da amplitude de aplicação dos pulsos de potencial.....</b>	<b>66</b>
<b>3.5.4 Variação do incremento de varredura de potencial.....</b>	<b>68</b>
<b>3.6 Características analíticas do sensor.....</b>	<b>68</b>
<b>3.6.1 Limites de detecção e quantificação.....</b>	<b>71</b>
<b>3.6.2 Aplicação do sensor em amostras ambientais utilizando voltametria de onda quadrada.....</b>	<b>74</b>

<b>CAPÍTULO 4</b>	79
<b>4 CONCLUSÕES</b>	80
<b>4.1 Sugestão para trabalhos futuros.....</b>	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	83
<b>5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	84

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Fórmula estrutural do herbicida paraquat.....	7
<b>Figura 2</b>	Estrutura da ftalocianina na forma ácida (H <sub>2</sub> Pc).....	17
<b>Figura 3:</b>	Estrutura de uma metaloftalocianina (MPc), onde M representa um metal.....	18
<b>Figura 4:</b>	Saltos cronoamperométricos com vários pulsos de potencial. Os pontos indicados nos sentidos positivos e negativos são os locais onde são realizadas as medidas as correntes direta e reversa.....	20
<b>Figura 5:</b>	Simulação de voltamogramas de onda quadrada para um sistema reversível (1) e para um sistema totalmente irreversível (2).....	21
<b>Figura 6:</b>	Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.....	24
<b>Figura 7:</b>	Célula eletroquímica.....	33
<b>Figura 8:</b>	Eletrodo de trabalho CV.....	34
<b>Figura 9:</b>	Eletrodo de trabalho GP.....	34
<b>Figura 10:</b>	Eletrodo de trabalho GP.....	35
<b>Figura 11:</b>	Voltamogramas cíclicos do eletrodo CV (a), eletrodo CV/PQ (b), eletrodo GP (c) e eletrodo GP/PQ (d). Condições: $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e solução tampão BR 0,10 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N <sub>2</sub> e T = 25 °C. A <sub>CV</sub> e A <sub>GP</sub> = 0,20 cm <sup>2</sup> .....	42

- Figura 12:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo CV (a), eletrodo CV/PQ (b), eletrodo GP (c) e eletrodo GP/PQ (d). Condições:  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{CV}$  e  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 44
- Figura 13:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/ $\text{H}_2\text{Pc}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 45
- Figura 14:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/ $\text{NiPc}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 46
- Figura 15:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/ $\text{FePc}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 46
- Figura 16:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/ $\text{MnPc}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 47
- Figura 17:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/ $\text{CoPc}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 47
- Figura 18:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP (a), GP/ $\text{H}_2\text{Pc}$  (b), GP/ $\text{NiPc}$  (c), GP/ $\text{FePc}$  (d), GP/ $\text{MnPc}$  (e) e GP/ $\text{CoPc}$  (f) em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) contendo  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ, saturada com  $\text{N}_2$ ,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,20 \text{ cm}^2$ ..... 50

- Figura 19:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo GP/CoPc para redução de PQ nos eletrólitos: (a) KCl, (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) NaClO<sub>4</sub> e (d) solução tampão BR (pH 6,0), todos à 0,10 mol L<sup>-1</sup> e saturados com N<sub>2</sub>. Condições: [PQ] = 9,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 53
- Figura 20:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de PQ nos eletrólitos: (a) KCl, (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) NaClO<sub>4</sub> e (d) solução tampão BR (pH 6,0), todos à 0,10 mol L<sup>-1</sup> e saturados com N<sub>2</sub>. Condições: [PQ] = 9,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 55
- Figura 21:** Influência da concentração e do tempo de adsorção do CoPc, sobre eletrodo GP, na corrente do primeiro pico do PQ. Condições: [PQ] = 9,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,0) saturada com N<sub>2</sub> e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 56
- Figura 22:** Influência da concentração e do tempo de adsorção do CoPc, sobre eletrodo GP, na corrente do primeiro pico do PQ. Condições: [PQ] = 9,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub> e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 57
- Figura 23:** Influência da concentração e do tempo de adsorção do CoPc, sobre eletrodo GP, na corrente do primeiro pico do PQ. Condições: [PQ] = 9,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 10,0) saturada com N<sub>2</sub> e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 57

- Figura 24:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , saturado com  $\text{N}_2$ , com  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  em vários valores de pH.  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 59
- Figura 25:** Efeito do pH em relação a  $I_p$  e ao  $E_p$  do paraquat sobre eletrodo GP/CoPc com as mesmas condições da Figura 24..... 59
- Figura 26:** Voltamogramas de onda quadrada e as componentes de corrente para  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturado com  $\text{N}_2$ , em eletrodo GP/CoPc, com  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 61
- Figura 27:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturado com  $\text{N}_2$ , com  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  em várias freqüências de aplicação de pulsos de potencial ( $\text{s}^{-1}$ ).  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ . 63
- Figura 28:** Relação das  $I_p$  com a freqüência de aplicação de pulsos de potencial para o PQ em GP/CoPc com as mesmas condições da Figura 27..... 63
- Figura 29:** Proposta de mecanismo para redução eletroquímica do pesticida paraquat sobre eletrodo GP/CoPc..... 65
- Figura 30:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturado com  $\text{N}_2$ , com  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  em várias amplitudes de pulsos de potencial (mV).  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 67

- Figura 31:** Relação das  $I_p$  com a amplitude de pulsos de potencial para o PQ em GP/CoPc com as mesmas condições da Figura 30..... 67
- Figura 32:** Voltamogramas de onda quadrada para redução de PQ sobre eletrodo GP/CoPc em meio de tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), saturado com N<sub>2</sub>, com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  numa faixa linear de concentração de  $5,00 \times 10^{-7}$  a  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 70
- Figura 33:** Relação da  $I_p$  com a concentração do paraquat nas mesmas condições da Figura 32..... 70
- Figura 34:** Curvas analíticas de adição de padrão das amostras de água de rio analisadas (amostras A) por SWV para a determinação de paraquat. Inserido os voltamogramas referentes a cada curva.  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 75
- Figura 35:** Curvas analíticas de adição de padrão das amostras de água de rio analisadas (amostras B) por SWV para a determinação de paraquat. Inserido os voltamogramas referentes a cada curva.  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ ..... 76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Classe toxicológica e cor da faixa no rótulo de produto agrotóxico.....	4
<b>Tabela 2:</b>	Potenciais e correntes de pico do H <sub>2</sub> Pc, NiPc, FePc, MnPc e CoPc adsorvidas sobre eletrodos GP. Condições: $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , solução tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) saturada com N <sub>2</sub> , e $T = 25^\circ\text{C}$ . $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .....	48
<b>Tabela 3:</b>	Estudo da repetibilidade do eletrodo GP/CoPc para uma solução de PQ $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), saturada com N <sub>2</sub> , $f = 100 \text{ s}^{-1}$ , $a = 50 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ . $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .....	73
<b>Tabela 4:</b>	Estudo da reprodutibilidade do eletrodo GP/CoPc para uma solução de PQ $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), saturada com N <sub>2</sub> , $f = 100 \text{ s}^{-1}$ , $a = 50 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $T = 25^\circ\text{C}$ . $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .....	73
<b>Tabela 5:</b>	Resultados de repetibilidade e reprodutibilidade para o PQ sobre eletrodo GP/CoPC. Condições: $f = 100 \text{ s}^{-1}$ , $a = 50 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) saturada com N <sub>2</sub> , e $T = 25^\circ\text{C}$ . $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .....	74
<b>Tabela 6:</b>	Determinação voltamétrica de paraquat em amostras de água de rio.....	77
<b>Tabela 7:</b>	Dados obtidos para o teste de adição e recuperação de paraquat em amostras de água de rio ( $n = 3$ ).....	78

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

PQ	Paraquat
EQM's	Eletrodos quimicamente modificados
SWV	Voltametria de onda quadrada
CV	Carbono vítreo
GP	Grafite pirolítico
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
DMSO	Dimetilsulfóxido
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Hexacianoferrato de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
KCl	Cloreto de potássio
NaClO <sub>4</sub>	Perclorato de sódio
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Ácido bórico
HCl	Ácido clorídrico
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
CoPc	Ftalocianina de cobalto
NiPc	Ftalocianina de níquel
FePc	Ftalocianina de ferro
CuPc	Ftalocianina de cobre
MnPc	Ftalocianina de manganês
H <sub>2</sub> Pc	Ftalocianina na forma ácida

Pc	Ftalocianina
$A_{CV}$	Área do eletrodo de carbono vítreo
$A_{GP}$	Área do eletrodo de grafite pirolítico
BR	Britton-Robinson
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
/	Modificado
vs	Versus
$I_p$	Corrente de pico
$E_p$	Potencial de pico
$f$	Freqüência de aplicação de pulsos de potencial
$a$	Amplitude de pulsos de potencial
$\Delta E_s$	Incremento de varredura de potencial

## Resumo

A determinação de paraquat (PQ) em soluções aquosas foi investigada com a técnica de voltametria de onda quadrada sobre eletrodos de grafite pirolítico (GP) antes e após modificações com metalofalocianinas. O eletrodo modificado com ftalocianina de cobalto (CoPc) apresentou correntes de redução do PQ mais acentuadas e melhores perfis voltamétricos em relação ao eletrodo não modificado e modificados com ftalocianina de níquel (NiPc), de ferro (FePc), de manganês (MnPc), e na forma ácida ( $H_2Pc$ ). Este sensor apresentou dois picos reversíveis para redução do PQ em torno de - 0,71 V (pico 1) e - 1,10 V (pico 2) vs E C S. Após otimizações da concentração da ftalocianina de cobalto e do tempo de adsorção no eletrodo, as melhores condições de análise para o PQ em solução tampão Britton-Robinson  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) estabelecidas foram: frequência de  $100 \text{ s}^{-1}$ , amplitude de pulsos de 50 mV e incremento de varredura de 2 mV. Nestas condições, o eletrodo modificado obteve uma resposta linear de  $5,00 \times 10^{-7}$  a  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $128,59$  a  $748,36 \times 10^1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com limites de detecção e quantificação iguais a  $1,44 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $37,03 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e  $4,79 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $123,26 \mu\text{g L}^{-1}$ ), respectivamente. O sensor estudado apresentou valores abaixo de 5%, em termos de desvio padrão relativo, para estudos de repetibilidade ( $0,58\%$  ( $\pm 0,27$ ) para  $N = 10$ ) e reprodutibilidade ( $1,58\%$  ( $\pm 0,74$ ) para  $N = 5$ ). O sensor foi aplicado em amostras de águas naturais e os resultados obtidos apresentaram médias de recuperação de  $93,14\%$  ( $\pm 7,16$ ) e  $119,25\%$  ( $\pm 5,68$ ) em duas amostras de água analisadas.

Palavras chave: Paraquat, grafite pirolítico, ftalocianina de cobalto.

## Abstract

Determination of paraquat (PQ) in watery solutions was investigated with the technique of wave square voltammetry on pyrolytic graphite electrodes (PG) before and after modifications with metal phthalocyanines. The electrode modified with cobalt phthalocyanine (CoPc) presented PQ reduction currents more accentuated and voltammetric profiles better with respect to the electrodes unmodified and modified with nickel phthalocyanine (NiPc), iron (FePc), manganese (MnPc) and in the acid form (H<sub>2</sub>Pc). This sensor presented two reversible peaks for the reduction of PQ next to - 0,71 V (peak 1) and - 1,10 V (peak 2) versus S C E. After optimization of cobalt phthalocyanine concentration and the adsorption time on electrode, the best analysis conditions for the PQ in 0,10 mol L<sup>-1</sup> Britton-Robinson buffer solution (pH 7,0) was established: frequency of 100 s<sup>-1</sup>, wave amplitude of 50 mV and scan increment of 2 mV. In these conditions, the modified electrode obtained a linear response range from 5,00 x 10<sup>-7</sup> to 2,91 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (128,59 to 748,36 x 10<sup>1</sup> µg L<sup>-1</sup>) with detection and quantification limits equals to 1,44 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> (37,03 µg L<sup>-1</sup>) and 4,79 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> (123,26 µg L<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>, respectively. The studied sensor presented values below 5%, in terms of relative standard deviation, for repeatability (0,58% (± 0,27) for N = 10) and reproducibility (1,58% (± 0,74) for N = 5) studies. The sensor was applied in natural water samples and the gotten results was presented recovery averages of 93,14% (± 7,16) and 119,25% (± 5,68) in two water samples analyzed.

keywords: Paraquat, pyrolytic graphite, cobalt phthalocyanine.

*CAPÍTULO 1*

*INTRODUÇÃO*

---

---

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações Gerais sobre Pesticidas

A grande maioria dos compostos químicos usados como pesticidas foi desenvolvido na década de 1930, porém existem registros da utilização de substâncias com poder pesticida desde a antiguidade, onde as civilizações antigas faziam uso de substâncias de origem natural, tais como piretro e nicotina.

Em 1939 foi desenvolvido o primeiro pesticida moderno, o organoclorado DDT [1,1,1-tricloro-2-bis-(p-clorofenil)-etano], com alto poder inseticida e muito usado em programas de saúde pública. Porém, a degradabilidade e o modo de dispersão deste pesticida tornaram-se grandes problemas para o ambiente e a saúde, levando-o a ser proibido comercialmente nos Estados Unidos em 1972 e, nove anos depois no Brasil.

A década de 70 foi a época de grande expansão da produção e do uso de pesticidas no Brasil, em razão dos incentivos para a produção agrícola e a política de exportação. Desde então, com a expansão do mundo agrícola, dirigido pelo aumento de níveis populacionais, a pesquisa de novos pesticidas tem crescido consideravelmente [1-3].

Os defensivos agrícolas são usados na agricultura com o objetivo de aumentar a produção de alimentos e reduzir as populações de pragas e doenças [4]. Além disto, eles são primordiais no combate a insetos domésticos e vetores de doenças que são transmitidas ao homem, tais como malária, febre amarela e dengue.

---

Em geral, o termo pesticida inclui substâncias usadas como reguladores no crescimento de plantas, desfolheantes, dessecantes ou agentes preventivos à ação de quaisquer espécies indesejáveis, que interfiram na produção, processamento, estocagem, transporte e comércio de alimentos, produtos agrícolas, madeira e produtos derivados da madeira. Na realidade, a utilização do termo pesticida acarreta algumas divergências entre diferentes grupos de trabalho quanto à denominação correta dada a estas substâncias. As indústrias produtoras as chamam de defensivos agrícolas, os agricultores de pesticidas, os ambientalistas de agrotóxicos e os químicos de pesticidas [2].

Todos os defensivos agrícolas podem causar efeitos prejudiciais aos seres vivos, embora os riscos sejam minimizados a níveis aceitáveis se os critérios técnicos de aplicação forem obedecidos. Em outras palavras, os defensivos agrícolas apresentam toxicidade relativa aos seres vivos. Normalmente, os inseticidas são mais tóxicos ao homem do que os fungicidas e os herbicidas, principalmente por que os inseticidas têm o mesmo local de ação nos insetos e nos animais superiores, ou seja, eles atuam no sistema nervoso. Já os fungicidas e herbicidas foram desenvolvidos para controlar microrganismos e plantas daninhas e, portanto, apresentam modos de ação completamente distintos.

O parâmetro mais comum em uma avaliação toxicológica dos pesticidas é a dose letal 50 ( $DL_{50}$ ). Normalmente, a  $DL_{50}$  mais referenciada é a aguda oral. Tipicamente, os inseticidas apresentam  $DL_{50}$  (aguda oral) variando entre 1 - 500  $mg\ kg^{-1}$ , enquanto que os fungicidas e herbicidas apresentam  $DL_{50}$  acima de 5000  $mg\ k^{-1}$ , com raras exceções [5].

A  $DL_{50}$  é definida como a dose que possivelmente causará uma resposta de 50% em uma população, na qual se procurará o efeito letal. Para efeitos de classificação, substâncias que apresentam  $DL_{50}$  (aguda oral)  $< 5 \text{ mg kg}^{-1}$  são extremamente tóxicas;  $5 < DL_{50} < 50 \text{ mg kg}^{-1}$  são altamente tóxicas;  $50 < DL_{50} < 500 \text{ mg kg}^{-1}$  são medianamente tóxicas;  $500 < DL_{50} < 5000$  são pouco tóxicas e  $DL_{50} > 5000 \text{ mg kg}^{-1}$  são muito pouco tóxicas [4].

Por determinação legal, todos os agrotóxicos devem apresentar nos seus rótulos uma faixa colorida indicativa de sua classe toxicológica, conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1:** Classe toxicológica e cor da faixa no rótulo de produto agrotóxico.

Classe I	Extremamente tóxico	Faixa vermelha
Classe II	Altamente tóxicos	Faixa amarela
Classe III	Medianamente tóxicos	Faixa azul
Classe IV	Pouco ou muito pouco tóxicos	Faixa verde

Dada a grande diversidade destes produtos (cerca de 300 princípios ativos em 2 mil formulações comerciais diferentes, no Brasil) é importante conhecer as substâncias químicas com diferentes grupos químicos desses agrotóxicos e, conseqüentemente, os seus diferentes modos de ação, biotransformação e eliminação. Adicionalmente, estes compostos podem ser utilizados para diferentes finalidades, tais como inseticidas (controlam as pragas), fungicidas (agem sobre os

---

fungos), herbicidas (combatem as plantas invasoras), raticidas (agem sobre os ratos), molusquicidas (combatem os moluscos), acaricidas (eliminam os ácaros), nematocidas (agem sobre os nematóides do solo), bactericidas (controlam as bactérias), dentre outras.

Algumas classes químicas compreendem compostos organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, bupiridílios, triazinas e clorofenóis. A maior parte destes defensivos podem causar riscos à saúde e ao ambiente, que na maioria das vezes, não são imediatamente aparentes ou conhecidos. Eles são comercializados nas formulações sólidas (pó e granulado); líquidas (pó-molhável ou emulsionável), e gasosas, sendo estas últimas de uso bastante restrito [6-8].

O uso de defensivos agrícolas está intimamente ligado à poluição das águas e à deteriorização do solo, onde as práticas agrícolas inadequadas levam à perda da camada fértil do solo, que depois é corrigido com componentes químicos. Assim, sem a proteção das florestas e sem as matas ciliares a terra vai morrendo aos poucos.

Quando um defensivo agrícola atinge o solo, o mesmo poderá seguir diferentes rotas, isto é, poderá ficar retido na fração orgânica e/ou mineral do solo, passando à forma indisponível às plantas e aos organismos vivos. No entanto, se o pesticida estiver disponível na solução do solo, ele poderá ser absorvido pelas plantas e outros organismos, ser degradado química ou biologicamente no ambiente, poderá alcançar os ambientes aquáticos através da deriva e do escoamento superficial no solo a partir de áreas onde ocorreram aplicações e, dependendo do perfil do solo, poderá também ser lixiviado para os lençóis freáticos, cuja descontaminação apresenta grande dificuldade. Uma vez na água, dependendo

---

das características físico-químicas o resíduo do agrotóxico pode tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser detoxicados ou acumulados. Eles podem ser transportados através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos podem também retornar à atmosfera por volatilização [4,9,10].

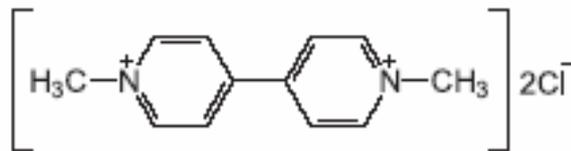
O Brasil é o terceiro mercado e o oitavo maior consumidor de agrotóxicos por hectare no mundo, sendo os herbicidas e inseticidas responsáveis por 60% dos produtos comercializados no país. O uso indiscriminado de agrotóxicos no campo pode resultar na intoxicação dos trabalhadores rurais com diferentes graus de severidade, constituindo-se um grave problema de saúde pública, principalmente nos países em desenvolvimento.

A Organização Mundial da Saúde estima que ocorram anualmente no mundo cerca de 3 milhões de intoxicações agudas provocadas pela exposição aos agrotóxicos, com aproximadamente 220 mil mortes por ano [11]. Contudo, a contaminação do homem por pesticidas também ocorre com frequência por acidentes ambientais ocasionados pela utilização ou armazenamento incorretos de resíduos [12], e em consequência da utilização de alimentos [13,14] ou ingestão de água contaminados [15].

Desta forma, fica bem claro a necessidade de realizar estudos de análise de risco de dano ambiental resultante do uso de defensivo agrícola, para o seu monitoramento. Uma vez que, existem legislações vigentes sobre o controle de agrotóxicos que se baseiam na prevenção de danos, visando a proteção humana e do meio ambiente.

## 1.2 Herbicida Paraquat

O paraquat (PQ), 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridílio-dicloreto, também conhecido como *methyl viologen* (MV) [16-19] por na sua forma reduzida formar um composto de coloração azul ou violeta [20], é um herbicida bipiridílio de classe toxicológica I. Apresenta fórmula bruta:  $C_{12}H_{14}Cl_2N_2$  e fórmula estrutural conforme mostrado na Figura 1 [21].



**Figura 1:** Fórmula estrutural do herbicida paraquat

Esse composto é extremamente perigoso para a saúde humana, no entanto, é um dos herbicidas mais largamente utilizado em 130 países do mundo pelo baixo preço, grande eficácia e ausência de efeito poluente para os solos [16,22].

O paraquat foi produzido primeiro por Michaelis e Hill em 1932 no Instituto Rockefeller, porém somente começou a ser utilizado como indicador redox na década de 50. Suas propriedades herbicidas foram descritas em 1958 e introduzido comercialmente como um herbicida em 1962 [20].

O PQ é altamente solúvel em água e insolúvel em solvente orgânico [21]. É um pesticida que atua exclusivamente por contato e que permite a destruição das ervas daninhas de folha larga e do tipo gramíneas. A pulverização deve ser feita quando as plantas são ainda jovens e com menos de 30 cm de altura [22]. Ele é aplicado em pós-emergência das ervas nas culturas de abacaxi, cacau, banana,

---

beterraba, chá, pêsego, café, feijão, maçã, pêra, trigo, uva etc. Também é empregado como agente dessecante em culturas de algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, milho, soja e sorgo [21].

Na forma de um sal de cloreto, o paraquat é um herbicida não seletivo, conhecido comercialmente como Gramoxone®, com uma formulação de 20% (P/V) [24], weedol® ou panthclear®, com apenas 2,5% do herbicida [2].

O paraquat é extremamente tóxico, podendo causar intoxicações fatais em humanos e animais. No homem, ele pode ser reduzido pela enzima NADPH (fosfato de nicotinamida adenina dinucleotídeo)-citocromo P450 redutase, com a transferência de um elétron, formando o radical paraquat. Este, por sua vez, em presença de oxigênio oxida-se rapidamente produzindo um ânion radical superóxido e regenerando o PQ. Desta maneira, ciclos repetidos de redução e re-oxidação do herbicida podem ocorrer gerando uma grande quantidade de espécies de oxigênio reduzido que levam o organismo ao estresse oxidativo ou à peroxidação de gorduras, que acaba levando o indivíduo à morte, cerca de trinta dias após a ingestão.

Os efeitos adversos causados por exposições agudas e crônicas ao herbicida são bem conhecidos e os casos de morte por ingestão acidental ou envenamento suicida (pesticida preferido dos suicidas) tem aumentado a cada ano, e ainda é um grande problema em muitos países. Os casos de intoxicação levam à morte por fibrose dos alvéolos pulmonares ou necrose do fígado e do rim. Podem causar também câncer, doenças respiratórias e paralisia [22,25-29].

Uma pesquisa realizada na Malásia aponta inúmeras intoxicações e mortes de pessoas que faziam uso regular do produto, não existem condições seguras para

---

o seu uso, particularmente nas plantações dos pequenos agricultores, e tampouco existe antídoto. Os piores problemas de saúde se encontram entre os trabalhadores dos países em desenvolvimento, que sofrem danos nos pulmões, na pele, olhos, nariz e unhas. No mundo industrializado também existe preocupação inclusive quanto aos impactos ambientais provocados pelo produto [30].

Por sua elevada toxicidade e longa persistência no ambiente o paraquat é proibido na Finlândia, Áustria, Hungria e Suécia. Na Alemanha, Estados Unidos e em toda a Europa seu uso é restringido e controlado pelos órgãos de agricultura.

No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) por meio da Portaria nº 10, de 08 de março de 1985, define a legislação específica para utilização do paraquat em agropecuária em geral. Além disto, esta mesma legislação define os limites máximos de resíduos permitidos (LMR) para a maior parte das culturas onde seu uso é liberado, como por exemplo, nas culturas de soja cujo LMR permitido é de 0,10 ppm, de batata 0,20 ppm, de sorgo 0,50 ppm, de abacaxi 0,05 ppm, de oliva 1,00 ppm, de arroz com casca 10,00 ppm, entre outros [31].

Portanto, para a determinação e monitoramento dos resíduos deste herbicida em alimentos, águas, entre outros, o desenvolvimento de metodologias analíticas precisas e sensíveis na determinação do mesmo é de fundamental importância.

### **1.3 Aspectos Analíticos na Determinação de Paraquat**

Uma larga variedade de técnicas analíticas tem sido propostas para a determinação de paraquat, seja em água, alimentos, produtos agrícolas ou fluidos biológicos, tais como espectrofotometria [32], cromatografia líquida com detecção

---

UV [33], cromatografia líquida com detector de massa [34], análise em fluxo [35], polarografia [20], imunoenaios [36] e eletroforese capilar com detecção ultravioleta (CE-UV) [37] ou espectrometria de massa (CE-MS) [38]. Porém, estas técnicas sofrem com interferentes, extensivo tratamento da amostra e alto custo para as análises. Assim sendo, técnicas eletroquímicas têm sido propostas como alternativas viáveis e promissoras.

Eletroquimicamente, o paraquat tem sido investigado sobre várias superfícies eletródicas, incluindo eletrodos sólidos [39], eletrodos de mercúrio [20], eletrodos quimicamente modificados (EQM's) [40] e ultramicroeletrodos [25], aplicando-se técnicas como pulso diferencial [27], onda quadrada [26] e voltametria de redissolução catódica [41, 42].

Os métodos eletroquímicos têm despertado grande interesse devido o seu baixo custo e, principalmente por possibilitar o uso de EQM's. Estes eletrodos podem promover uma maior sensibilidade, aplicabilidade e estabilidade para o sistema em estudo frente aos eletrodos não modificados [43]. Contudo, uma pesquisa na literatura mostrou a ausência de trabalhos relacionados com o uso de eletrodos de grafite pirolítico modificados com metaloftalocianinas aliados à voltametria de onda quadrada para determinação do herbicida paraquat.

#### **1.4 Processos Eletroquímicos da Redução de Paraquat**

Com o propósito de investigar a determinação do paraquat, alguns trabalhos já encontrados serão aqui apresentados.

---

LU & SUN [40] desenvolveram eletrodos de carbono vítreo modificado com filme de nafion® para a determinação de paraquat. Neste estudo, os autores observaram que o pesticida foi acumulado no sensor pela troca catiônica característica do nafion em potencial de circuito aberto em meio básico, seguido pela determinação voltamétrica de pulso diferencial em um meio contendo íons permanganato. A sensibilidade para a determinação do paraquat foi melhorada através da redução eletrocatalítica de permanganato pela redução do paraquat. A interferência de íons metal comum foi minimizada pela adição de etilenodiaminatetraacetato (EDTA) dentro da solução da amostra. Foi observado também que o uso do nafion® melhorou a resistência para interferência por surfactantes.

OLIVEIRA, LICHTIG & MASINI [27] avaliaram eletrodos de carbono vítreo recobertos com filmes de nafion® para determinação de paraquat em águas de rio e urina por voltametria de pulso diferencial. O filme foi formado adicionando-se 4 µL de uma solução de nafion 4% (m/v) na superfície do eletrodo, seguindo-se evaporação do solvente com luz infra-vermelha. A máxima relação sinal/ruído foi obtida em meio de tampão Britton-Robinson 40 mmol L<sup>-1</sup> com pH 12,0 como eletrólito suporte. Os autores observaram que a formação de par iônico em solução foi o principal fator de erro nas análises. Apesar do filme evitar a adsorção de espécies aniônicas na superfície do eletrodo, o paraquat sofre fortes associações em solução com substâncias húmicas, proteínas, argilas, surfactantes aniônicos etc. Estas interações diminuem o acúmulo do paraquat no filme de nafion® e, em consequência, diminuem a magnitude da corrente de pico de redução, requerendo que as quantificações sejam feitas por adição de padrão. Recuperações entre 87,00 e

---

106,00% foram obtidas para amostras de água de rio e urina fortificadas nas concentrações de 1,00 e 3,00  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Um método rápido e sensível para determinação de paraquat em meio aquoso utilizando voltametria de onda quadrada foi discutido por LAMBERTS & WALCARIUS [20] com base no comportamento analítico deste herbicida em voltametria cíclica. Cátions-radicais foram formados sobre a redução de um elétron do analito adsorvido na superfície do eletrodo de mercúrio com orientações verticais e planas. Com baixas concentrações somente o plano orientado ocorre e a adsorção se torna progressivamente controlada por difusão, especialmente em altas velocidades de varredura. Os experimentos realizados por voltametria de onda quadrada foram baseados no processo de adsorção controlado por difusão. Os autores concluíram que essa técnica é sensível e mais rápida que outros procedimentos descritos para determinação de paraquat e permite analisar sua performance na presença de uma matrix iônica. O método foi estendido para analisar o pesticida em batatas após digestão em ácido sulfúrico quente, neutralização e extração por fase sólida.

SOUZA & MACHADO [16] desenvolveram um procedimento eletroanalítico para detecção do herbicida paraquat em águas naturais e amostras de suco de frutas cítricas usando microeletrodos de ouro associados à técnica de voltametria de onda quadrada em altas frequências. Os resultados obtidos apresentaram dois picos reversíveis para redução do paraquat, o primeiro pico observado está associado com a redução da molécula do pesticida em solução com subsequente adsorção do intermediário na superfície do eletrodo. Esse procedimento analítico proposto foi aplicado em amostras de águas naturais obtendo fatores de recuperação de 95,00;

---

89,50 e 92,50% em três amostras de água coletadas em córregos urbanos. Foi observado que o fator de recuperação depende da matéria orgânica contida, a qual foi determinada pela demanda química e bioquímica de oxigênio. Em amostras de sucos de limão e laranja que foram contaminados com  $5,70 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de paraquat, a recuperação encontrada foi de 94,30 e 92,70%, respectivamente.

### **1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados**

O termo “Eletrodos Quimicamente Modificados” (EQM's) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores, na década de 70, com o intuito de designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente mobilizadas na superfície desses dispositivos, com o objetivo de pré-estabelecer e monitorar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, afim de controlar sua reatividade e/ou seletividade, sendo desta forma usados para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse [43,44].

A utilização de EQM's é uma área em franca expansão, principalmente no aspecto do desenvolvimento de novos materiais e de métodos de modificação de superfície de eletrodos, como na utilização de cerâmicas [44], filmes de metal-hexacianoferrato [45] e macromoléculas, tais como DNA [46], o que visa ampliar e potencializar as aplicações destes dispositivos que, em muitos casos, já estão disponíveis no mercado, como os sensores eletroquímicos, conhecidos como “relógios” para monitoramento de glicose, muito utilizados por diabéticos e atletas [47], da mesma forma que os existentes para uréia.

---

Desta forma, avanços tecnológicos na área de EQM's encontram aplicações nas mais variadas áreas de atuação, como exemplo, na saúde pública (hospitais), indústrias de alimentos e bioprocessos e área ambiental onde sensores com rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade são requisitos importantes [43,44,47,48].

Um EQM consiste de um eletrodo base (substrato) e uma camada do modificador químico. Este substrato deve apresentar características que dependem tanto do tipo de modificador (mediador redox) quanto do método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais podem ser citados a platina, ouro, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono, grafite pirolítico e pasta de carbono. Os substratos menos usuais são o carbono vítreo reticulado, material plástico condutor e vidros condutores. A variedade de materiais e possibilidades de combiná-los proporciona um grande campo de atuação destes dispositivos [49-54].

O uso de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do eletrodo tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um eletrodo. De forma geral, os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção irreversível direta, que é uma incorporação simples e rápida de compostos sobre eletrodos base, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos, dentre outros [43].

Em processos eletrocatalíticos como na oxidação ou redução de uma molécula reagente que possui uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo, a modificação química de um eletrodo pode acelerar a troca

---

de elétrons entre o eletrodo e a espécie envolvida ou, até mesmo, antecipar o início da reação, reduzindo o sobrepotencial de ativação [55,56].

Além disso, o ato de imobilizar uma determinada substância na superfície de um eletrodo representa um artifício simples e eficaz para o desenvolvimento de procedimentos e técnicas eletroanalíticas mais eficientes, permitindo obter maior sensibilidade, seletividade, reprodutibilidade, e maior estabilidade ao sistema quando comparado aos eletrodos base [57,58].

Dentre as espécies químicas utilizadas como agentes modificadores de superfícies eletródicas, os macrociclos de metais de transição particularmente, as metaloftalocianinas e metaloporfirinas têm se destacado devido às suas potencialidades de aplicação em eletroanálise e eletrocatalise [59].

## **1.6 Sensores Eletroquímicos**

Os sensores eletroquímicos representam a classe que mais se destaca dentre os sensores químicos. Esses sensores onde o transdutor é eletroquímico podem ser de íon-seletivo, metálico, de carbono, de vidro, entre outros. Idealmente, um sensor promove um certo tipo de resposta diretamente relacionada com a quantidade de uma espécie química específica. São indicados para detectar e responder ao analito em estado sólido, líquido ou gasoso. Nos últimos vinte anos, os sensores eletroquímicos têm se destacado na Química Analítica, devido ao fato de que eles satisfazem a necessidade de expansão com métodos rápidos, simples e econômicos para a determinação de muitos analitos. A importante base do conhecimento eletroquímico obtido com a evolução das técnicas voltamétricas, amperométricas e

---

potenciométricas para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos tem contribuição brasileira, favorecendo a expansão da eletroquímica no Brasil e conseqüente expansão do uso de sensores eletroquímicos em nossos dias [58,60].

Os sensores possuem um papel já bem estabelecido na determinação de vários analitos de interesse industrial, clínico, ambiental e farmacológico. Neste aspecto, eletrodos quimicamente modificados são particularmente adequados não apenas para determinações analíticas, mas também para a investigação de processos e mecanismos físico-químicos tanto de espécies orgânicas como inorgânicas [43].

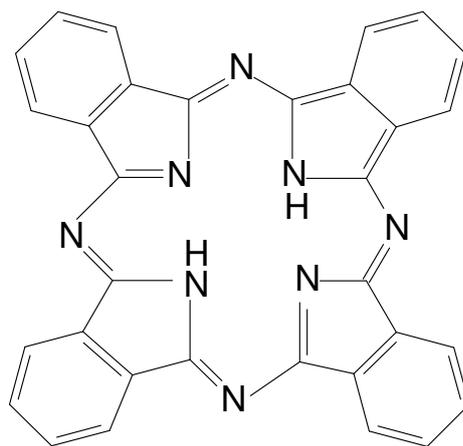
Assim sendo, pesquisas utilizando o carbono modificado como sensor amperométrico e voltamétrico vêm sendo divulgadas na literatura para detecção do ácido ascórbico [61], gases sulfídrico, metanotiol e dimetilsulfídrico [62], compostos fenólicos [63], pesticidas thiran e disulfiram [64] e paraquat [25,39,40].

Todavia, um desafio para a área eletroanalítica é o desenvolvimento de sensores eletroquímicos estáveis e com alto grau de seletividade, possibilitando a construção de dispositivos portáteis e de fácil manipulação, como por exemplo, os sensores para glicose e uréia [43].

### **1.7 Desenvolvimento de Sensores a Base de Metaloftalocianinas**

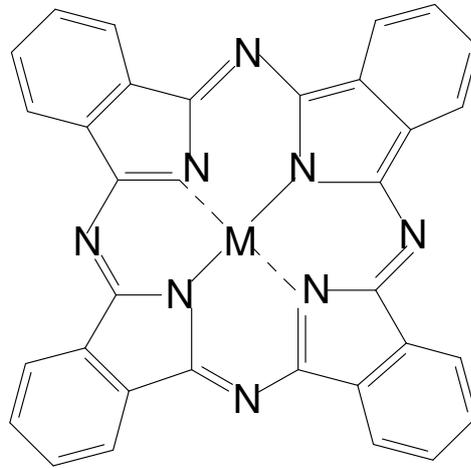
O termo “ftalocianina” é originado da composição dos termos gregos “nafta” (óleo de pedra) e “cyanine” (azul escuro), sendo primeiramente usado em 1933 por Linstead para se referir a uma classe de compostos orgânicos com coloração azul intenso [65].

TODD e seus colaboradores [66] propuseram um estudo com as estruturas das ftalocianinas (Pc), onde identificaram a ftalocianina como um sistema de anel com quatro unidades isoladas unidas por átomos de nitrogênio e com dois átomos centrais de hidrogênio, a ftalocianina na sua forma ácida ( $H_2Pc$ ), Figura 2. Os dois átomos de hidrogênio centrais da estrutura podem ser substituídos por uma variedade de metais e metalóides para a formação das metaloftalocianinas (Figura 3). Tais complexos são altamente coloridos e usualmente insolúveis em solventes comuns, porém possuem uma leve solubilidade em solventes aromáticos com elevado ponto de ebulição.



(a)

**Figura 2:** Estrutura da ftalocianina na forma ácida ( $H_2Pc$ ).



(b)

**Figura 3:** Estrutura de uma metalofteralocianina (MPc), onde M representa um metal.

Metalofteralocianinas são compostos versáteis que se adsorvem muito fortemente sobre as superfícies de carbono e grafite em níveis de monocamadas [54,57,67,68]. Esses eletrodos modificados exibem atividade eletrocatalítica para uma grande variedade de reações eletroquímicas de interesse prático, como as reações de redução de oxigênio e peróxido de hidrogênio [69-72], dióxido de carbono [52,73] e oxidações de mercaptanas, hidrazina, cisteína, íons nitrito e óxido nítrico [74-78].

ZAGAL [57] e MOSER e THOMAS [65] afirmam que a atividade catalítica está relacionada com a natureza do metal central na fteralocianina onde os orbitais moleculares externos da molécula reagente interagem com os orbitais externos localizados no metal central, facilitando a transferência de elétrons entre as moléculas. A atividade catalítica da fteralocianina adsorvida pode, então, ser

---

correlacionada com a densidade de elétrons localizados no metal central e com o potencial formal dos pares redox correspondentes [57,72].

Estudos envolvendo metalofalocianinas também despertam grande interesse dos pesquisadores e indústrias devido à diversidade de suas aplicações, especialmente como corantes em tecidos, plásticos, superfícies metálicas e em tintas de escrever [62,72,73,79,80]. Além disso, o emprego das metalofalocianinas tem se expandido para várias áreas comerciais como o desenvolvimento de sensores e biossensores químicos, discos de computadores óticos, polímeros condutores e metais moleculares [59,62,75,81,82].

Portanto, o emprego de metalofalocianinas para determinação de paraquat seria recomendável, devido às propriedades singulares que estes complexos apresentam, como estabilidade térmica e eficiência catalítica para um grande número de moléculas de interesse clínico, biológico, ambiental e industrial.

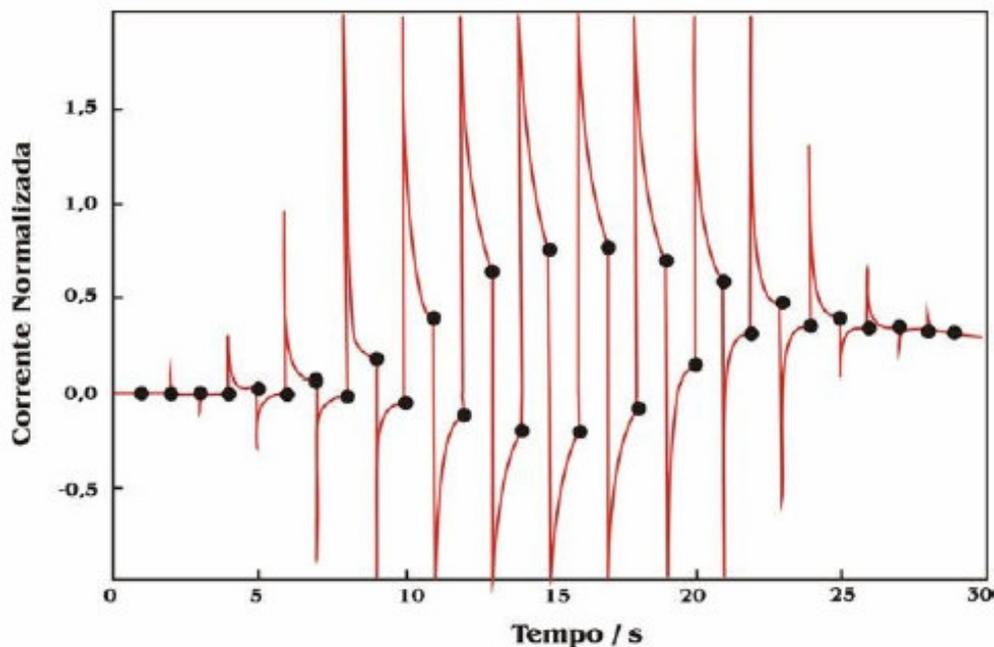
### **1.8 Voltametria de Onda Quadrada**

A técnica de voltametria de onda quadrada (SWV), do inglês “*square wave voltammetry*”, é uma técnica voltamétrica onde a variação de potencial é realizada na forma de uma escada, onde pulsos de potencial de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante, e as correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto e reverso, originando um pico simétrico com posição, largura e altura característicos do sistema avaliado [83].

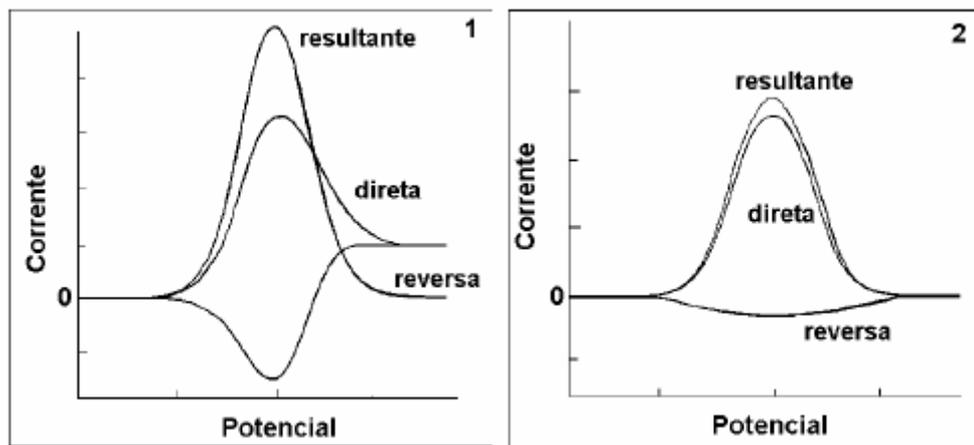
A SWV é uma técnica dinâmica baseada na cronoamperometria, onde a corrente medida é função do tempo de aplicação dos pulsos de potencial. Na prática, essa técnica pode ser considerada como sendo uma série de saltos

cronoamperométricos, realizados no sentido direto e reverso onde as medidas de corrente são realizadas ao final de cada salto. As medidas de corrente em função do tempo geram os voltamogramas que podem ser utilizados com sucesso, para fins analíticos.

A Figura 4 apresenta os vários saltos cronoamperométricos nos sentidos direto e reverso e o ponto onde ocorre a medida das correntes e a Figura 5 mostra os voltamogramas teóricos que podem ser obtidos à partir das correntes medidas nos pontos indicados na Figura 4. O perfil voltamétrico observado é semelhante ao que pode ser obtido num voltamograma de onda quadrada para um sistema reversível ou para um sistema totalmente irreversível.



**Figura 4:** Saltos cronoamperométricos com vários pulsos de potencial. Os pontos indicados nos sentidos positivos e negativos são os locais onde são realizadas as medidas as correntes direta e reversa.



**Figura 5:** Simulação de voltamogramas de onda quadrada para um sistema reversível (1) e para um sistema totalmente irreversível (2).

A SWV é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas, além disso, a análise dos resultados e a aplicação dos critérios de diagnósticos possibilitam a avaliação da cinética e mecanismo do processo redox envolvido. O grande diferencial da SWV é que sua teoria foi desenvolvida considerando-se espécies eletroativas adsorvidas e reações redox totalmente irreversíveis.

Reações envolvendo espécies adsorvidas são importantes em eletroquímica por que, especialmente em análises de compostos orgânicos, o processo de adsorção provoca um efeito complexo na resposta voltamétrica, efeito este, dependente da quantidade em que reagente, produto ou ambas as espécies adsorvem, da força e da dependência do potencial de adsorção, do eletrólito suporte utilizado e também da forma de aplicação do potencial.

---

Reações redox totalmente irreversíveis são muito comuns em diversos tipos de compostos orgânicos contendo anéis aromáticos homocíclicos ou heterocíclicos com grupos ligantes eletroativos. Estes grupos são superfícies ativas e sofrem reduções totalmente irreversíveis devido à baixa velocidade de transferência de carga, ou, muitas vezes por uma rápida desativação do produto de redução devido a um processo de protonação irreversível seguida por uma transferência de carga.

Estas observações são importantes, no contexto deste trabalho, pois os pesticidas fazem parte de uma classe de compostos orgânicos que apresentam estas características. Por este motivo, a SWV é altamente adequada para a utilização como ferramenta analítica desta classe de compostos [84].

### **1.8.1 Aspectos históricos e desenvolvimento teórico**

O desenvolvimento da SWV como técnica eletroanalítica iniciou-se em 1953 com o trabalho pioneiro de BARKER [85] que inicialmente aplicou pulsos de potencial em um EGM (eletrodo gotejante de mercúrio) com o objetivo de produzir uma corrente elétrica na forma de um pico simétrico, com um perfil voltamétrico e uma sensibilidade melhor do que aquela obtida a partir das ondas polarográficas originadas da polarografia de corrente direta e da voltametria cíclica. Contudo, esta técnica, como desenvolvida por BARKER, possuía uma sensibilidade limitada pela reversibilidade do sistema, e principalmente, pelos ruídos provenientes da coluna capilar de mercúrio. Para resolver este problema, ele optou por modificar a frequência de aplicação da onda quadrada assim como utilizar uma variação mais rápida na rampa de potencial, de maneira a obter uma resposta de corrente-

---

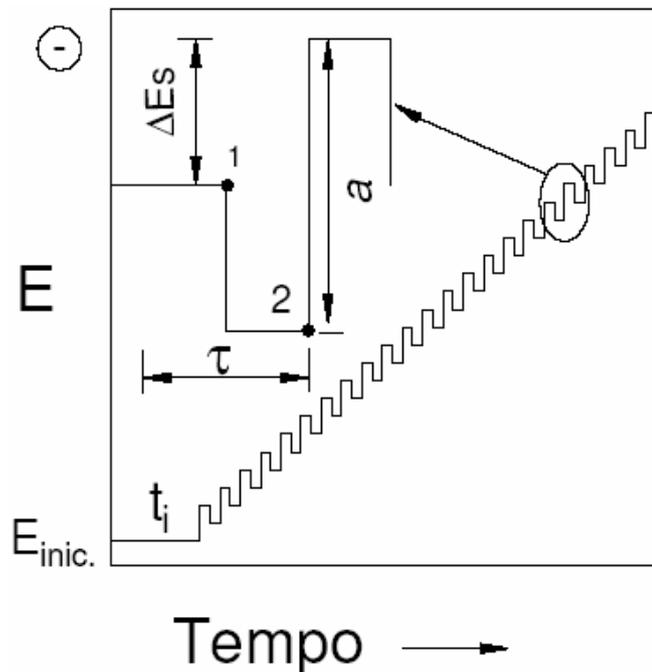
potencial otimizada, ampliando o limite de detecção da metodologia. Porém, os ruídos externos que eram intensificados pela utilização do capilar ainda influenciaram de maneira considerável nas análises.

Na década de 60, RAMALEY e KRAUSE [86,87] substituíram o EGM por eletrodos estacionários e puderam, desta maneira, promover o desenvolvimento da teoria inicial da SWV e o início de seu completo estabelecimento como ferramenta analítica. Eles acreditavam que um potencial na forma de onda, em que as intensidades de pulso aplicadas eram iguais em todos os pulsos, adicionado a uma variação de potencial na forma de escada, poderia produzir uma corrente na forma de um pico simétrico que poderia ser utilizada com sucesso para determinações analíticas. Contudo, nesta forma de aplicação de potencial, a medida de corrente era realizada próximo ao centro do pulso, e as varreduras de potenciais eram limitadas para pequenos valores de amplitude, e conseqüentemente, baixas velocidades de varreduras, o que provocava uma perda de sensibilidade analítica.

Desta maneira, em 1977, CHRISTIE, TURNER e OSTERYOUNG [88,89] analisaram estas limitações e chegaram ao modelo mais atual de SWV, onde as varreduras de corrente em função dos pulsos de potenciais aplicados são feitas em velocidades superiores a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . A forma de aplicação de potencial difere superficialmente da forma proposta por RAMALEY e KRAUSE já que a medida de corrente é realizada ao final do pulso de potencial. O tratamento dado por eles possibilitava a utilização de eletrodos não-planares, o que não foi considerado anteriormente.

Atualmente na SWV, a forma do pico de corrente resultante é proveniente da aplicação de pulsos de potenciais de altura  $a$  (amplitude de pulsos de potencial) que

variam de acordo com uma escada de potenciais com largura  $\Delta E_s$  (incremento de varredura de potencial) e duração  $2t$  (período). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos (1) e reversos (2) e o sinal é dado como uma intensidade da corrente resultante ( $\Delta I$ ) que é um sinal obtido diferencialmente, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. Esta medida precede um tempo inicial ( $t_i$ ) que é onde o eletrodo de trabalho é polarizado a um potencial onde a reação redox não ocorre. A Figura 6 apresenta a forma de aplicação de potencial típica da voltametria de onda quadrada.



**Figura 6:** Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada

Uma grande vantagem apresentada pela SWV é ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva. Na SWV, assim como em qualquer outra técnica de pulso, como a corrente capacitiva é proporcional a  $e^{-t/RC}$ , onde  $t$  é o tempo,  $R$  é a resistência da solução e  $C$  a capacitância da dupla camada, e a corrente faradáica é

aproximadamente proporcional a  $t^{-1/2}$ , a variação de corrente capacitiva diminui mais rapidamente que a corrente faradáica. Assim, as medidas de corrente são realizadas após a corrente capacitiva ter se tornado negligenciável, melhorando a resolução dos dados experimentais.

Todo o tratamento teórico da SWV foi basicamente desenvolvido por dois grupos de trabalho; o grupo de JANET OSTERYOUNG em New York, e o grupo de MILIVOJ LOVRIC na Iugoslávia. Todos os aspectos básicos envolvidos na teoria da SWV já estão bem definidos e apresentados em várias publicações, com um grau de concordância considerável entre estes dois grupos, facilitando a utilização da técnica e a análise dos resultados obtidos com o máximo de proveito, considerando-se todas as informações que podem ser obtidas. Esta teoria é muito bem estabelecida considerando-se eletrodos de tamanhos convencionais e eletrodo de mercúrio.

A adsorção de um reagente ou produto em qualquer reação redox pode causar um aumento significativo nas respostas da SWV, especialmente se o sistema é quase-reversível. Sendo assim, os diferentes esquemas abaixo foram considerados para a elaboração dos modelos teóricos na SWV:

(1) Adsorção do reagente



(2) Adsorção do reagente e do produto



(3) Reação redox simples, sem adsorção



onde  $\Gamma_A$  e  $\Gamma_B$  representam os excessos superficiais de reagente e produto adsorvido, respectivamente, e  $K_1$  e  $K_2$  as constantes cinéticas envolvidas nas etapas da transferência eletrônica.

Tanto LOVRIC quanto OSTERYOUNG levaram em consideração a 2ª Lei de Fick ( $\theta A / \theta t = D_A (\theta^2 A / \theta x^2)$  ou  $\theta B / \theta t = D_B (\theta^2 B / \theta x^2)$ ) com as seguintes condições de contorno:

$$t = 0, x \geq 0; A = A^*, B = 0 \quad \text{Equação 1}$$

$$\Gamma_A = 0 \quad \text{somente para o esquema (B)} \quad \text{Equação 2}$$

$$\Gamma_B = 0 \quad \text{somente para o esquema (A)} \quad \text{Equação 3}$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty : A \rightarrow A^*, B \rightarrow 0 \quad \text{Equação 4}$$

$$x = 0: A_{x=0} = K_1 \Gamma_A \quad \text{somente para o esquema (A)} \quad \text{Equação 5}$$

$$B_{x=0} = K_2 \Gamma_B \quad \text{somente para o esquema (B)} \quad \text{Equação 6}$$

Todo um tratamento matemático foi considerado, e a Equação de Fick foi resolvida utilizando-se a Transformada de Laplace e as condições de contorno mostradas aqui. Além disso, também foram consideradas a Lei de Faraday que relacionam a carga envolvida na transferência de massa sendo que, os tratamentos com integrações numéricas, e vários outros cálculos matemáticos levaram ao desenvolvimento de equações que governam as correntes de pico, a largura dos picos os quais podem fornecer dados importantes, tais como: o número de elétrons envolvidos no processo redox, e informações sobre a cinética e mecanismo de tais processos.

---

As relações entre os parâmetros do sistema (potencial padrão, constante de velocidade e coeficiente de transferência de carga) e os parâmetros voltamétricos (altura, posição e largura do pico voltamétrico) foram considerados para o desenvolvimento e resolução das equações diferenciais apresentadas [90,91].

### 1.8.2 Critérios de diagnósticos para reações redox

Os critérios de diagnósticos de processos redox na SWV foram desenvolvidos e testados de acordo com inúmeros cálculos teóricos, por meio de simulação de reações reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis. Para estas simulações, um algoritmo COOL (assim chamado em função das pessoas que o desenvolveram, CHERNOFF, O'DEA, OSTERYOUNG E LANE) foi utilizado, o que possibilitou todo o tratamento teórico dado a SWV e os critérios, demonstrados resumidamente, a seguir.

(1) Se não ocorre adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo e se o coeficiente de transferência de carga é considerado 0,5 ( $\alpha = 0,5$ ), então a intensidade da corrente de pico para sistemas reversíveis é cerca de três vezes maior que para sistemas totalmente irreversíveis [92], o que comprova uma maior sensibilidade da SWV para sistemas reversíveis.

Isto se deve ao fato de que a corrente resultante é a diferença entre as correntes diretas e inversas, e quanto maior a reversibilidade da reação maior é a contribuição da corrente inversa, aumentando significativamente a corrente resultante e, conseqüentemente, a resposta em termos de intensidade de corrente:

$$I_r = I_d - I_i$$

Equação 7

onde  $I_r$  é a corrente resultante,  $I_d$  é a corrente direta e  $I_i$  é a corrente inversa. Como as correntes inversas são negativas, isto acaba contribuindo para um aumento da corrente resultante, melhorando intensamente a resposta voltamétrica.

2) A corrente de pico varia linearmente com a frequência de aplicação dos pulsos de potencial ( $f$ ) ( $I_p \propto f$ ) em processos onde a transferência de massa ocorre com adsorção de produtos e/ou reagentes. No entanto, para reações em que o transporte de massa é controlado por difusão das espécies a corrente de pico varia com a raiz quadrada da frequência ( $I_p \propto f^{1/2}$ ).

3) A dependência dos potenciais de pico com o logaritmo da frequência de aplicação dos pulsos de potencial para sistemas totalmente irreversíveis é linear com a inclinação definida por:  $\Delta E_p / \Delta \log f = -2,3 RT / anF$  (ou  $-59 / an$  mV). Para sistemas reversíveis, sem adsorção do produto a relação também é linear, mas com uma inclinação de  $\Delta E_p / \Delta \log f = -2,3RT / 2nF$  (ou  $-29/n$  mV). Se o reagente e o produto adsorvem e a reação redox é reversível, então os potenciais de pico são independentes da frequência dos pulsos.

4) As correntes de pico também dependem da amplitude da onda e esta dependência é linear se  $a = 20 / n$  mV. Para reações redox totalmente irreversíveis, a sensibilidade analítica aumenta com o aumento da amplitude porque a largura de meia altura ( $a_{p/2}$ ) se mantém constante para amplitudes maiores que 20 mV. Para reações redox reversíveis com adsorção de produto e reagente, a altura do pico da onda aumenta proporcionalmente somente para valores de amplitudes menores que 60 mV.

---

5) A largura de meia altura é um importante parâmetro para estimar a reversibilidade de reações redox. Ela é independente do incremento de varredura e do tempo inicial, mas depende da amplitude dos pulsos de potencial. Para reações redox totalmente irreversíveis, a  $a_{p/2}$  é independente da amplitude dos pulsos se  $a > 20$  mV para adsorção do reagente e  $a > 40$  mV para adsorção do produto e reagente. Sendo assim é possível se considerar que  $a_{p/2} = (63,5 + 0,5) / \alpha n$  e assim se estimar o valor de  $\alpha$ .

6) Ainda pode-se concluir que para a análise de sistemas totalmente irreversíveis, a sensibilidade pode ser drasticamente aumentada usando um largo incremento de potencial e pulsos de larga amplitude [93].

## 1.9 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é determinar o herbicida paraquat com eletrodos de grafite pirolítico (GP) modificados com metaloftalocianinas e desenvolver uma metodologia de trabalho para a detecção desse pesticida, utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.

Para atingir o objetivo proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Estudar as propriedades redox e verificar as respostas eletroquímicas dos eletrodos de grafite pirolítico não modificado e modificados com ftalocianina na sua forma ácida ( $H_2Pc$ ), de níquel (NiPc), de ferro (FePc), de manganês

---

(MnPc) e de cobalto (CoPc) na ausência e presença de paraquat, bem como a escolha do melhor sensor;

- Testar a eletroatividade do pesticida sobre a superfície do eletrodo GP modificado com CoPc em diferentes tipos de eletrólitos;
- Estabelecer as melhores condições experimentais: concentração e tempo de adsorção do CoPc na superfície eletródica e pH;
- Estudar os melhores parâmetros voltamétricos envolvidos na SWV: frequência de aplicação dos pulsos de potencial, amplitude dos pulsos de potencial e incremento de varredura;
- Determinar os limites de detecção e quantificação, repetibilidade e reprodutibilidade da metodologia proposta;
- Avaliar o teor de paraquat em amostras de água naturais.

*CAPÍTULO 2*

*PARTE EXPERIMENTAL*

---

---

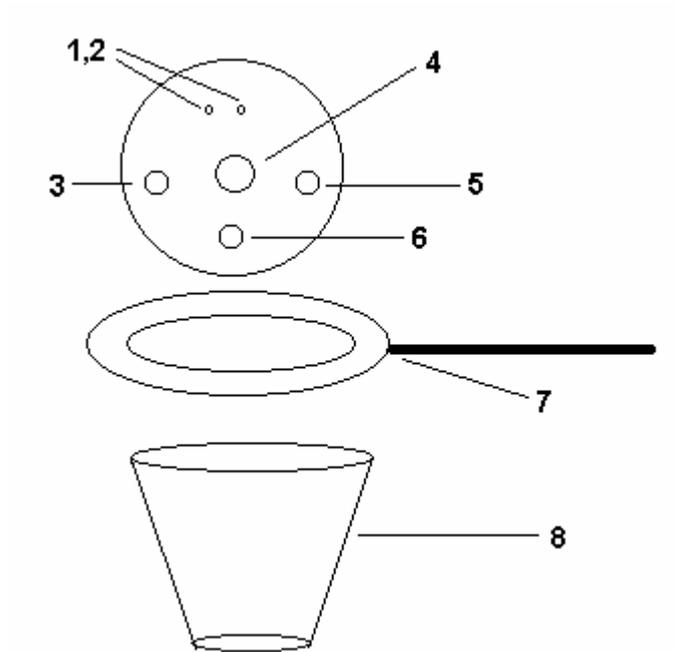
## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Célula Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de compartimento único em vidro Pyrex® fechada com uma tampa de Teflon® contendo seis cavidades (Figura 7).

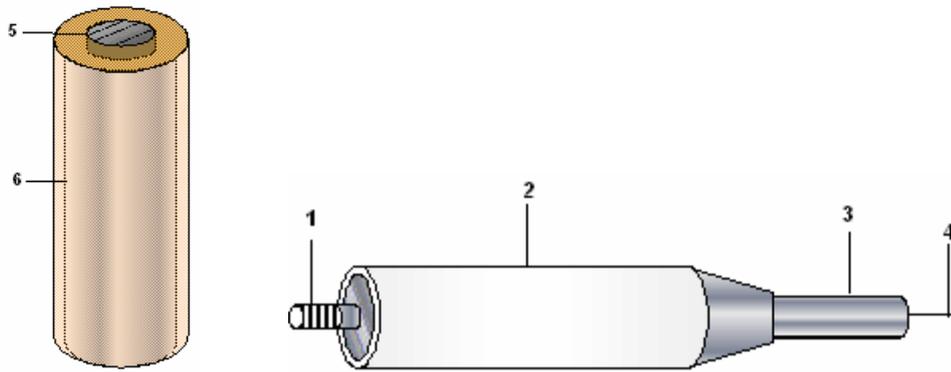
### 2.2 Eletrodos

Um eletrodo de carbono vítreo (CV), de área geométrica 0,20 cm<sup>2</sup>, e dois eletrodos de grafite pirolítico (GP) (Union Carbide S.A., Estados Unidos), sendo estes últimos moldados em resina epóxi (Maxepóxi Ltda., São Paulo – SP, Brasil) de modo a expor o plano basal, com áreas geométricas de 0,08 cm<sup>2</sup> e 0,20 cm<sup>2</sup> cada, foram utilizados como eletrodos de trabalho para a construção dos sensores (Figuras 8, 9 e 10, respectivamente). Um eletrodo de calomelano saturado comercial (Analion Indústria e Comércio Ltda, Ribeirão Preto - SP) e um eletrodo de fio de platina foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente.



- (1) Entrada de gás
- (2) Saída de gás
- (3) Eletrodo de referência
- (4) Eletrodo de trabalho
- (5) Eletrodo auxiliar
- (6) Injeção da amostra
- (7) Suporte de fixação da célula
- (8) Corpo da célula eletroquímica.

**Figura 7:** Célula eletroquímica



**(1) Encaixe do eletrodo CV**

**(2) Revestimento de Teflon®**

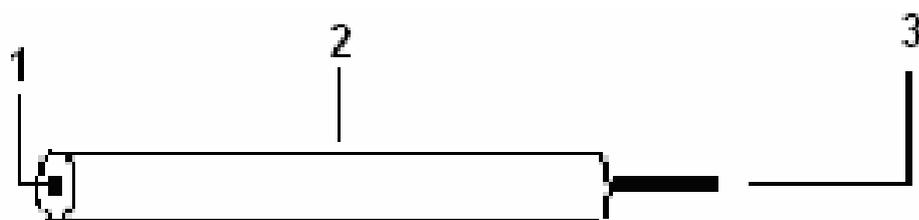
**(3) Corpo de aço inoxidável**

**(4) Pino para conexão elétrica**

**(5) CV**

**(6) Resina epóxi**

**Figura 8: Eletrodo de trabalho CV**

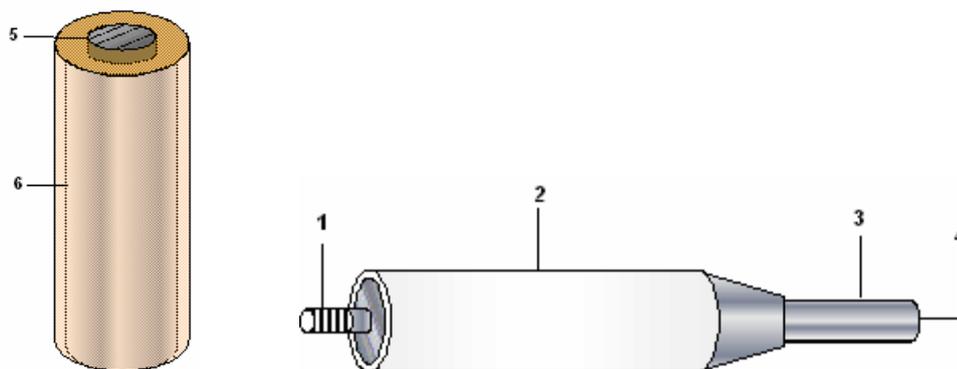


1) GP

2) Resina epóxi

3) Aço inox

**Figura 9: Eletrodo de trabalho GP**



**(1) Encaixe do eletrodo GP**

**(2) Revestimento de Teflon®**

**(3) Corpo de aço inoxidável**

**(4) Pino para conexão elétrica**

**(5) GP**

**(6) Resina epóxi**

Figura 10: Eletrodo de trabalho GP

### 2.3 Equipamentos e técnicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato modelo 273 da EG&G PAR interfaciado a um microcomputador por meio de uma placa do tipo GPIB e um programa M 270 também da EG&G PAR ou um potenciostato modelo PGSTAT12 da Autolab Echo Chemie (Utrecht-Nederlands) acoplado a um microcomputador dotado de uma interface GPES, e utilizado-se as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.

---

Antes das medidas, as soluções eletrolíticas foram sempre mantidas saturadas com gás nitrogênio do tipo 4.6 – Gases Especiais da White Martins S.A. (São Luís-MA), por cerca de 10 minutos, para eliminação da interferência causada pelo oxigênio nas curvas corrente-potencial.

## **2.4 Reagentes e soluções**

Os reagentes DMSO,  $K_3[Fe(CN)_6]$  e NaOH foram adquiridos da MERCK (Darmstadt – Alemanha); KCl,  $Na_2SO_4$ ,  $NaClO_4$  e  $H_3BO_3$  foram adquiridos da MERCK (Rio de Janeiro – Brasil); HCl da VETEC (Rio de Janeiro – Brasil);  $CH_3COOH$  e  $H_3PO_4$  da ISOFAR (Rio de Janeiro – Brasil). As ftalocianinas na forma ácida ( $H_2Pc$ ), de níquel (NiPc), de ferro (FePc), de manganês (MnPc) e de cobalto (CoPc) foram adquiridas da ALDRICH (Rio de Janeiro – Brasil) e o Paraquat (Methyl viologen dichloride hydrate) foi obtido comercialmente da ALDRICH, com 98% de pureza.

As soluções de KCl,  $Na_2SO_4$  e  $NaClO_4$  todas na concentração de  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , preparadas em água purificada, e a solução tampão Britton-Robinson (BR)  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (constituída de ácido acético glacial, ácido fosfórico e ácido bórico) preparada de acordo com os procedimentos descritos por ENSAFI, KHAYAMIAN e KHALOO [94] foram utilizadas como eletrólitos suporte. O pH da solução tampão BR foi ajustado para o pH desejado com NaOH  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  em um pH-metro modelo 300 da Analyser (São Paulo-Brasil).

As soluções estoque de paraquat  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foram preparadas em água purificada.

---

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico, e a água purificada utilizada foi obtida em um sistema Milli-Q Academic da Millipore S.A. (São Paulo-Brasil).

## **2.5 Pré-tratamento das superfícies dos eletrodos GP e CV**

Inicialmente, a superfície do eletrodo GP foi lixada com lixas de carbetto de silício de granulometria 600 e 2000 (3M do Brasil, São Paulo-SP), respectivamente. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água purificada e, posteriormente, imerso em água em um sistema de banho ultra-som modelo T-7 da Thorton-Inpec Eletrônica S.A. (Vinhedo-SP), por cerca de dois minutos, para a remoção de possíveis partículas de carbetto de silício provenientes do processo de polimento que ficam impregnadas na superfície do eletrodo.

A superfície do eletrodo CV foi submetida a um polimento manual, em suspensão de alumina (1,00; 0,30 e 0,005  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) da Micropolishing Material, Buehler Ltda. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água purificada, e posteriormente, imerso em etanol e levado para um sistema de banho ultra-som por cerca de dois minutos, para a remoção de possíveis partículas de alumina da sua superfície [95].

## **2.6 Modificação das superfícies dos eletrodos GP**

O método para a modificação do eletrodo GP com as metaloftalocianinas (NiPc, FePc, MnPc ou CoPC) ou H<sub>2</sub>Pc foi o da adsorção irreversível. Primeiramente, o eletrodo foi imerso em uma solução contendo  $1,00 \times 10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$  de

---

metaloftalocianina ou H<sub>2</sub>Pc em DMSO por aproximadamente 20 minutos. Em seguida, o eletrodo modificado foi removido da solução, lavado com água purificada e imerso, imediatamente, na solução eletrolítica de trabalho [57,71].

## **2.7 Análise das amostras ambientais por voltametria de onda quadrada**

Foram analisadas duas amostras de água do rio Bacanga localizado em São Luís - MA, previamente filtradas com papel de filtro (12,5 cm Ø, VETEC) e fortificadas com paraquat, em triplicata. A fortificação foi feita pela diluição de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida em água do rio. Em cada análise, uma alíquota de 25 µL de água do rio foi adicionada na célula eletroquímica, seguida de quatro adições de 25 µL da solução padrão de paraquat  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ou seja, para cada adição na célula foi registrada uma corrente e, com isso, obteve-se as curvas de adição padrão para todas as amostras. Em seguida, gráficos da variação de corrente vs concentração do analito adicionada na célula foram construídos e pelo extrapolação da reta ( $y = 0$ ), foi possível obter as concentrações das amostras analisadas. Para o cálculo das concentrações reais do pesticida nas amostras (diluídas) as concentrações obtidas nos gráficos foram multiplicadas pelo fator de diluição 401,0 (volume da célula + volume adicionado / volume adicionado) [96].

## **2.8 Coleta e armazenamento das amostras de água do rio**

As amostras de água do rio foram coletadas em dois pontos distintos, correspondentes a menor e maior profundidades, armazenadas em frascos de polietileno e conservadas em geladeira para posterior utilização.

## **2.9 Limpeza da vidraria**

Toda vidraria utilizada foi submetida a uma limpeza com solução de peróxido de hidrogênio em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , v:v) e posteriormente lavada com água destilada, antes de cada experimento.

*CAPÍTULO 3*  
*RESULTADOS E DISCUSSÃO*

---

---

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

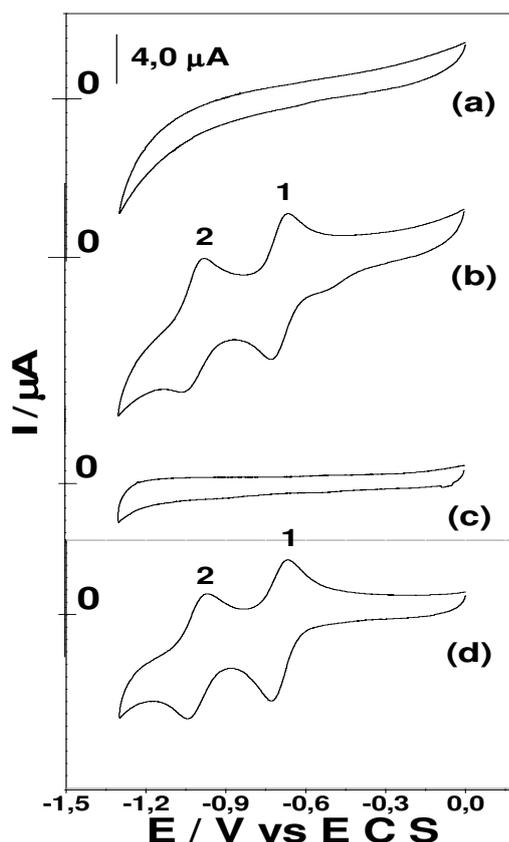
#### 3.1 Redução de paraquat sobre eletrodos de carbono vítreo e grafite pirolítico por voltametria cíclica e de onda quadrada

Com o propósito de verificar a influência do comportamento voltamétrico do eletrodo de carbono vítreo (CV) e de grafite pirolítico (GP) sobre a resposta analítica do sistema para determinação do pesticida paraquat (PQ), foi realizado um estudo por voltametria cíclica e de onda quadrada em uma faixa de potencial de 0 a -1,30 V vs E C S.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos CV e GP não modificados (Figuras 11a e 11c) são caracterizados por uma ampla faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, indicando que as correntes observadas são puramente capacitivas (processos não faradáicos), ou seja, não envolvem processos de transferência de cargas [56,97,98].

Na presença de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat, os voltamogramas cíclicos registrados (Figuras 11b e 11d) mostraram a presença de dois picos de oxidação na varredura anódica e dois picos de redução, do PQ, localizados em torno de - 0,70 V (pico 1) e - 1,10 V (pico 2), tanto para o eletrodo de carbono vítreo como para o eletrodo de grafite pirolítico. Estes valores de potenciais de pico estão em concordância com os valores obtidos na literatura [25,39,40]. A formação do pico 2 é acompanhada pela formação de um composto intermediário de cor azul intenso adsorvido na superfície eletródica, daí o nome dado ao composto de *metil viologeno* (MV) [39]. SOUZA e MACHADO [25] estudaram ultramicroeletrodos de platina, ouro e fibra de carbono em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  e KCl, todos na concentração de

0,10 mol L<sup>-1</sup>, para a determinação de paraquat com a técnica de voltametria cíclica, e citaram que a redução do PQ nos três ultramicroeletrodos ocorre em potenciais próximos a - 0,65 V (pico 1) e - 0,98 V (pico 2) vs Ag/AgCl.



**Figura 11:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo CV (a), eletrodo CV/PQ (b), eletrodo GP (c) e eletrodo GP/PQ (d). Condições: [PQ] =  $9,09 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  e solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub> e T = 25°C.  $A_{\text{CV}}$  e  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

O mecanismo de transferência eletrônica envolvido em cada um dos picos voltamétricos do paraquat já foi discutido em alguns trabalhos [16,39]. SOUZA e MACHADO [16] ao estudarem o comportamento eletroquímico do herbicida paraquat

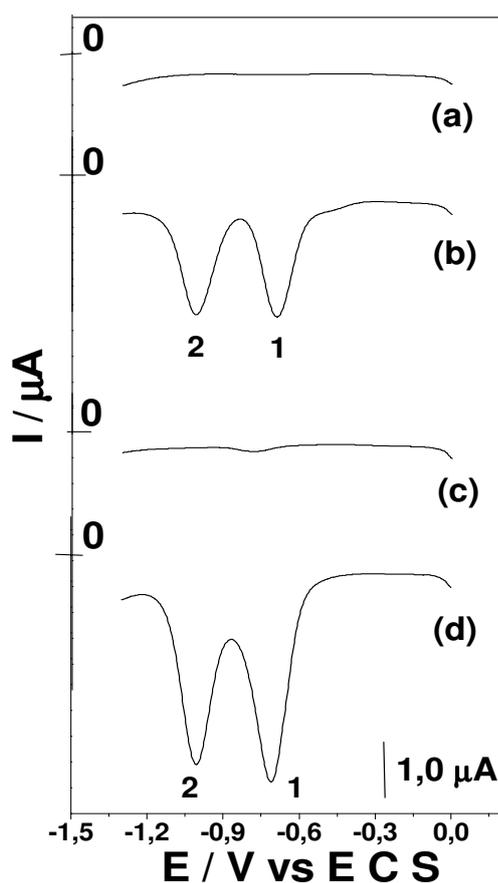
sobre microeletrodo de ouro em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 5,0) e utilizando a técnica de voltametria cíclica, observaram que o primeiro processo redox do pesticida, em torno de  $-0,70 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, pode estar associado ao par redox  $\text{MV}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MV}^+$ , e o transporte de massa ocorrido nessa reação é controlado por difusão. O processo eletródico foi seguido pela formação de um segundo pico do paraquat, próximo a  $-0,93 \text{ V}$  vs Ag/AgCl, este pico está associado a um processo de redução e oxidação quase reversível controlado por adsorção, gerando a molécula neutra:  $\text{MV}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MV}^0$  e a formação subsequente de um dímero:  $\text{MV}^0 + \text{MV}^{2+} \leftrightarrow \text{MV}_2^{2+}$ .

Os voltamogramas de onda quadrada para os eletrodos de carbono vítreo e de grafite pirolítico na ausência de paraquat, em solução, também mostram que os eletrodos não apresentaram picos voltamétricos (Figuras 12a e 12c, respectivamente), ou seja, não ocorreu nenhum processo de transferência de carga no intervalo de potencial estudado.

Na presença de paraquat os picos de redução foram observados em torno de  $-0,70 \text{ V}$  (pico 1) e  $-1,01 \text{ V}$  (pico 2) para os dois eletrodos estudados, estes potenciais de pico estão próximos da literatura [16,20,25,26,27], Figuras 12b e 12d. SOUZA e MACHADO [16] estudando microeletrodo de ouro por voltametria de onda quadrada (SWV) para detectar paraquat observaram a presença de dois picos catódicos do pesticida em torno de  $-0,64 \text{ V}$  (pico 1) e  $-0,94 \text{ V}$  (pico 2) vs Ag/AgCl, em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 5,0). OLIVEIRA, LICHTIG e MASINI [27] trabalhando com eletrodo de carbono vítreo recoberto com filme de Nafion® para determinação de PQ, por voltametria de pulso diferencial e utilizando solução tampão Britton-Robinson (BR)  $40 \text{ mmol L}^{-1}$  (pH 8,0), verificaram a presença de dois picos de redução próximos a  $-0,63 \text{ V}$  e  $-1,08 \text{ V}$  vs Ag/AgCl.

Pelos voltamogramas de onda quadrada, as correntes observadas com o

eletrodo GP foram sempre maiores que sobre o CV indicando uma melhor atividade para a determinação do herbicida paraquat, apesar de na literatura predominar o uso do eletrodo de carbono vítreo na determinação deste pesticida [26,27,40,99].



**Figura 12:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo CV (a), eletrodo CV/PQ (b), eletrodo GP (c) e eletrodo GP/PQ (d). Condições:  $[\text{PQ}] = 9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{CV}}$  e  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

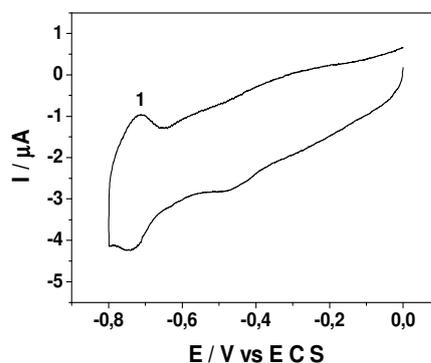
### 3.2 Propriedades de eletrodos de grafite pirolítico modificados com metalofalocianinas

O comportamento voltamétrico dos eletrodos GP modificados com ftalocianina na forma ácida ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ), de níquel ( $\text{NiPc}$ ), de ferro ( $\text{FePc}$ ), de manganês ( $\text{MnPc}$ ) ou de

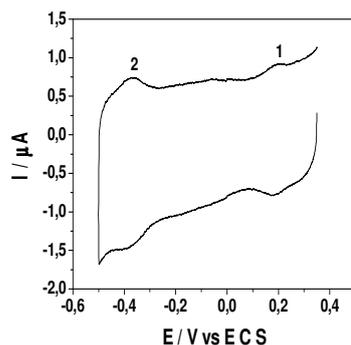
cobalto (CoPc) em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ , na ausência de paraquat e registrado por voltametria cíclica, é descrito.

Pelo voltamograma obtido na Figura 13 foi observado que o eletrodo GP modificado com  $\text{H}_2\text{Pc}$ , varrido em um intervalo de potencial entre 0 a  $-0,80 \text{ V}$  vs E C S, apresentou um pico voltamétrico (pico 1) não bem definido, provavelmente associado ao processo redox envolvendo o anel macrociclo da estrutura desta ftalocianina [57,65,70,100]. Este pico foi deslocado para potenciais mais positivos supostamente devido ao pH do eletrólito utilizado. FERREIRA [101] estudou o eletrodo GP/ $\text{H}_2\text{Pc}$ , num intervalo de potencial de 0 a  $-1,30 \text{ V}$  vs ECS, numa solução de NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e também observou um pico voltamétrico, não bem definido, em torno de  $-1.10 \text{ V}$  vs E C S.

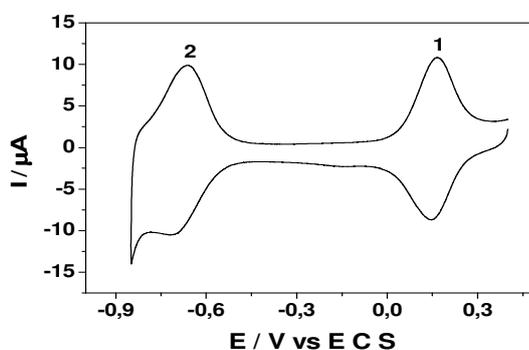
O eletrodo GP/ $\text{NiPc}$  (Figura 14) apresentou dois picos voltamétricos em uma faixa de potencial de  $+0,35$  a  $-0,50 \text{ V}$  que podem estar relacionados aos processos redox  $\text{Ni(III)/Ni(II)}$  (pico 1) [102] e  $\text{Ni(II)/Ni(I)}$  (pico 2) [103]. Após a adsorção de  $\text{FePc}$  no eletrodo (Figura 15), dois sinais analíticos passam a ser observados, entre  $+0,40$  a  $-0,85 \text{ V}$ . Estes sinais estão associados ao processo redox:  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  (pico 1) e  $\text{Fe(II)/Fe(I)}$  (pico 2) [104].



**Figura 13:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/ $\text{H}_2\text{Pc}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .



**Figura 14:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/NiPc em solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

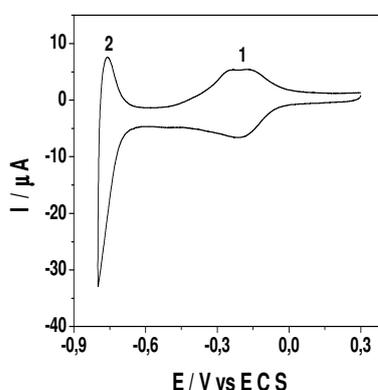


**Figura 15:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/FePc em solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

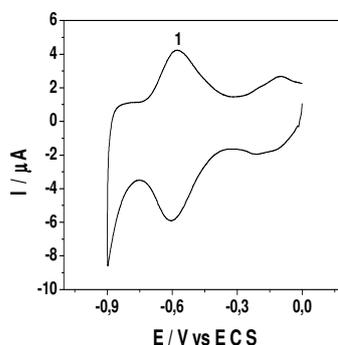
Para o eletrodo GP/MnPc, Figura 16, foi observado a presença de dois picos voltamétricos num intervalo de + 0,20 e - 0,96 V vs E C S, sendo que o segundo pico não é tão bem definido quanto o primeiro. Estes picos são atribuídos ao processo redox Mn(III)Pc/Mn(II)Pc (pico 1) e ao processo de redução do anel macrociclo na forma Pc(-2)/Pc(-3) (pico 2) [67]. Ao aumentar a faixa de potencial para valores mais negativos, no eletrólito estudado, há deformação significativa dos sinais analíticos existentes e provavelmente lixiviação da modificação. CHAVES [67] estudando eletrodos GP modificados com ftalocianina de manganês em NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>

(pH 8,0), observou a presença de pelo menos dois picos em potenciais próximos a - 0,37 V (pico 1) e - 0,75 V (pico 2) vs E C S, referentes ao processos já citados.

Após a modificação do eletrodo GP com CoPc (Figura 17), foi observado um pico voltamétrico (pico 1) bem definido com característica de um processo redox reversível envolvendo espécies adsorvidas. Este processo observado está associado com a presença do centro metálico e pode ser atribuído ao processo redox Co(I)Pc/Co(II)Pc [56,57,77], a varredura foi registrada numa faixa de potencial de 0 a - 0,90 V vs E C S.



**Figura 16:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/MnPc em solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .



**Figura 17:** Voltamograma cíclico do eletrodo GP/CoPc em solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos destes sensores, foi construída a Tabela 2 que apresenta os valores dos potenciais e das correntes de pico das ftalocianinas estudadas sobre eletrodos de grafite pirolítico.

**Tabela 2:** Potenciais e correntes de pico do H<sub>2</sub>Pc, NiPc, FePc, MnPc e CoPc adsorvidas sobre eletrodos GP. Condições:  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com N<sub>2</sub>, e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

Eletrodos	Redução			
	Pico 1		Pico 2	
	Ep <sub>1</sub> (V) vs E C S	Ip <sub>1</sub> (μA)	Ep <sub>2</sub> (V) vs E C S	Ip <sub>2</sub> (μA)
GP/H <sub>2</sub> Pc	- 0,74	- 4,25	-	-
GP/NiPc	0,18	- 0,79	- 0,39	- 1,47
GP/FePc	0,15	- 8,70	- 0,72	- 10,53
GP/MnPc	- 0,28	- 6,62	- 0,80	- 32,97
GP/CoPc	- 0,61	- 5,92	-	-

### 3.3 Estudo da redução de paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com metaloftalocianinas em solução aquosa

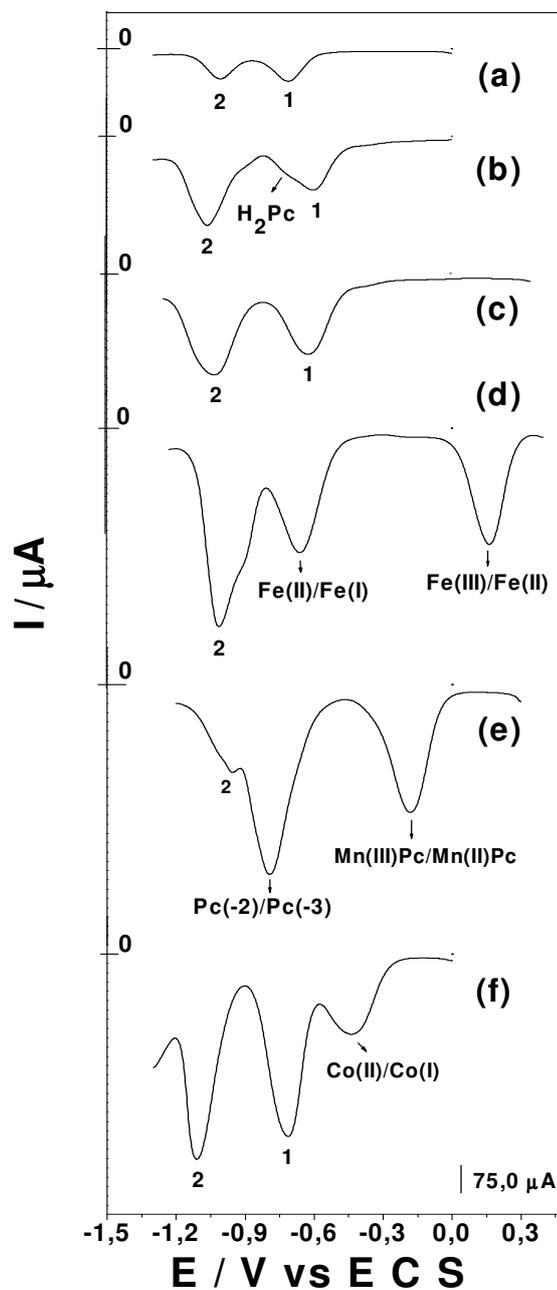
A Figura 18 apresenta os voltamogramas de onda quadrada da redução do pesticida paraquat sobre os eletrodos GP, H<sub>2</sub>Pc, NiPc, FePc, MnPc e CoPc em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) contendo  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ e saturada com N<sub>2</sub>.

Após a modificação dos eletrodos com as ftalocianinas foram observadas

---

maiores correntes de redução do PQ em relação ao GP não modificado, ou seja, apresentaram melhores atividades eletrocatalíticas para este pesticida. O eletrodo de grafite pirolítico sem modificação apresentou dois picos referentes aos picos do paraquat em torno de - 0,71 V (pico 1) e - 1,01 V (pico 2), em um intervalo de potencial de 0 a - 1,30 V, Figura 18a. No eletrodo GP/H<sub>2</sub>Pc, numa faixa de 0 a - 1,30 V vs E C S, percebe-se a presença dos dois picos do paraquat próximos a - 0,60 V (pico 1) e - 1,10 V (pico 2), porém um pouco deformados, há também a presença de um ombro, próximo a - 0,74 V, referente ao anel macrociclo da estrutura do H<sub>2</sub>Pc que foi praticamente mascarado pelo primeiro pico do pesticida (Figura 18b).

O voltamograma obtido para o eletrodo GP modificado com NiPc, varrido num intervalo de potencial entre + 0,35 a - 1,25 V vs E C S, mostrou que o pesticida PQ se reduz em potenciais próximos a - 0,62 V (pico 1) e - 1,02 V (pico 2). Com a presença do pesticida na concentração estudada, o perfil voltamétrico dos dois picos referentes ao Ni(III)/Ni(II) e Ni(II)/Ni(I) não ficou evidente devido à magnitude das correntes de pico do PQ (Figura 18c).



**Figura 18:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP (a), GP/H<sub>2</sub>Pc (b), GP/NiPc (c), GP/FePc (d), GP/MnPc (e) e GP/CoPc (f) em solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) contendo 9,09 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de PQ, saturada com N<sub>2</sub>,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,20 \text{ cm}^2$ .

Pelos voltamogramas registrados numa faixa de potencial de + 0,40 V a - 1,23 V e + 0,20 a - 1,20 V vs E C S para os eletrodos GP/FePc e GP/MnPc, respectivamente, foi observado que para o primeiro eletrodo, há a presença de dois picos próximos a + 0,16 V e - 0,66 V referentes ao pares redox Fe(III)/Fe(II) e Fe(II)/Fe(I), respectivamente, e um pico em torno de - 1,01 V referente ao segundo pico do paraquat, Figura 18d. Para o eletrodo GP/MnPc, observou-se a presença de dois sinais analíticos próximos a - 0,18 V e - 0,80 V associados aos processos Mn(III)Pc/Mn(II)Pc e Pc(-2)/Pc(-3), respectivamente, e o segundo pico do pesticida encontra-se a - 0,95 V, Figura 18e. Em concentrações mais altas que  $9,09 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> um ombro foi observado em potenciais próximos a - 0,69 V, este provavelmente se trata da redução do primeiro pico do PQ, uma vez que em baixas concentrações esse pico é mascarado pelo pico Pc(-2)/Pc(-3). Um comportamento similar foi observado para o eletrodo GP/FePc em relação ao primeiro pico do paraquat, porém em potencial próximo a - 0,52 V, este sinal é mascarado pelo pico Fe(II)/Fe(I).

Para a determinação de PQ pelo eletrodo GP/CoPc, num intervalo de potencial de 0 a - 1,30 V, foi observado um deslocamento do pico do Co(II)/Co(I) para potenciais mais positivos, próximo a - 0,44 V, e a presença de mais outros dois picos que se apresentam em torno de - 0,71 V (pico 1) e - 1,10 V (pico 2) referentes aos picos do pesticida (Figura 18f).

Estes dados mostram claramente que o eletrodo GP/CoPc apresentou melhores perfis voltamétricos e correntes com magnitudes mais acentuadas, indicando uma maior sensibilidade, isto é, uma melhor atividade eletrocatalítica para a detecção de paraquat em soluções aquosas. Essa atividade eletrocatalítica pode ser atribuída à presença de espécies Co(I)Pc.

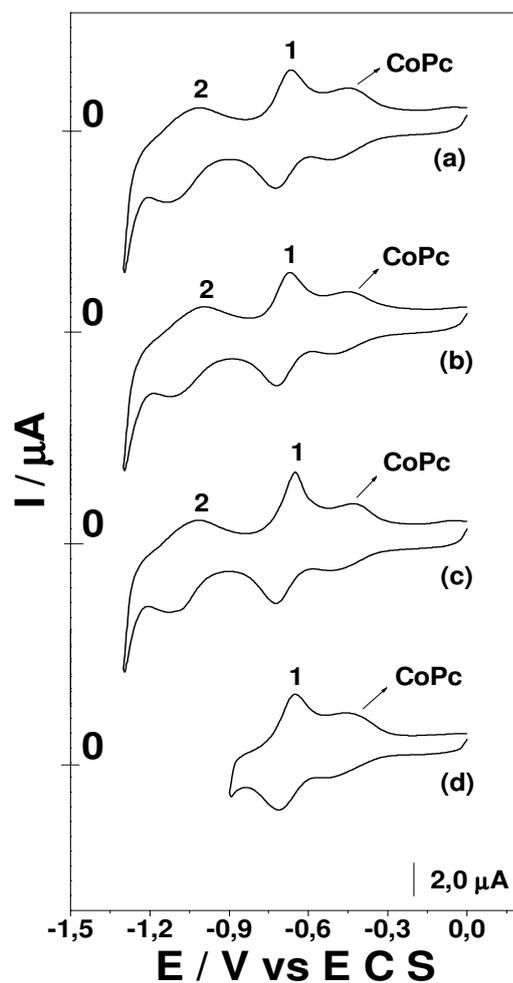
---

### **3.4 Avaliação dos parâmetros experimentais**

#### **3.4.1 Eletroatividade do pesticida paraquat sobre eletrodo de grafite pirolítico modificado com ftalocianina de cobalto em diferentes eletrólitos**

Foram realizados experimentos preliminares de voltametria cíclica em quatro tipos de eletrólitos, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub> e solução tampão BR (pH 6,0), todos numa concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup>, a fim de se observar a presença do processo de redução do paraquat sobre a superfície do eletrodo de grafite pirolítico modificado com ftalocianina de cobalto.

Os experimentos do pesticida paraquat sobre o eletrodo GP/CoPc mostraram um perfil voltamétrico semelhante para os quatro tipos de eletrólitos estudados, Figura 19. Na varredura no sentido negativo de potenciais (redução), entre 0 e - 1,30 V, observou-se a presença de um pico em torno de - 0,70 V (pico 1) e outro próximo a - 1,10 V (pico 2) vs E C S. Porém, no meio de tampão BR (pH 6,0) foi registrado somente o primeiro pico de redução do paraquat, uma vez que nesse eletrólito, a abertura de potencial para valores mais negativos não permite a observação do segundo pico do pesticida no segundo ciclo de varredura em diante.



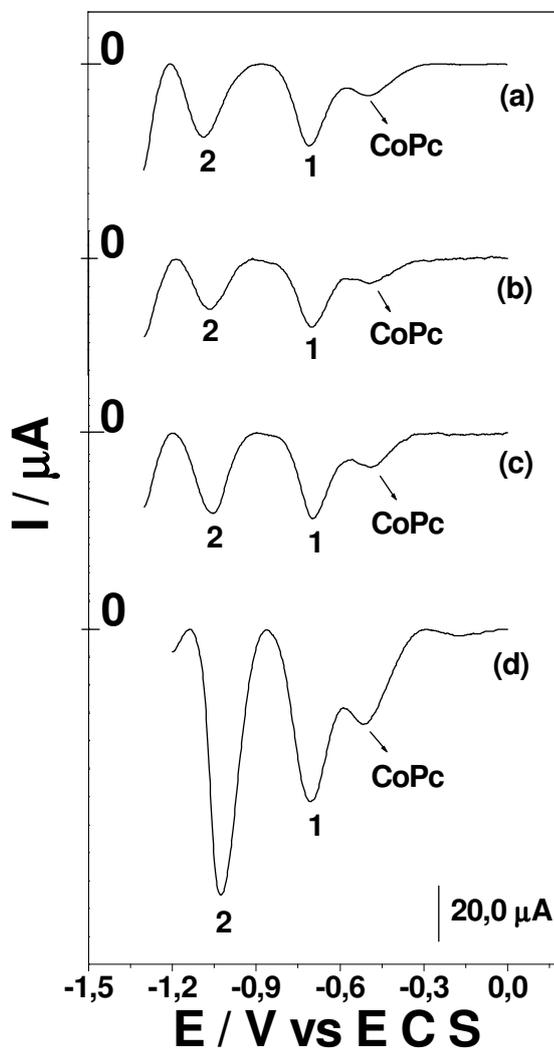
**Figura 19:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo GP/CoPc para redução de PQ nos eletrólitos: (a) KCl, (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) NaClO<sub>4</sub> e (d) solução tampão BR (pH 6,0), todos à 0,10 mol L<sup>-1</sup> e saturados com N<sub>2</sub>. Condições: [PQ] = 9,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, v = 100 mV . s<sup>-1</sup> e T = 25 °C. A<sub>GP</sub> = 0,08 cm<sup>2</sup>.

---

Concomitante à voltametria cíclica, os testes de eletroatividade do pesticida paraquat sobre o eletrodo GP/CoPc também foram efetuados utilizando-se a voltametria de onda quadrada, com varredura de potenciais de 0 a - 1,30 V vs ECS para o KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaClO<sub>4</sub> e 0 a - 1,20 V vs E C S para a solução tampão BR (pH 6,0), todos numa concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup>. As condições utilizadas foram:  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e uma concentração de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do pesticida. Também para os experimentos de SWV, os comportamentos voltamétricos do paraquat nos meios utilizados foram similares, apresentando, desta maneira, dois picos de redução bem definidos, com o pico 1 em torno de - 0,70 V e o pico 2 próximo a - 1,06 V vs ECS (Figura 20).

A mudança no eletrólito suporte promoveu uma variação na intensidade de corrente para os dois picos de redução do paraquat. As respostas eletroativas obtidas em meio de KCl e NaClO<sub>4</sub> foram bem semelhantes em termos de corrente de pico ( $I_p$ ), tendo apenas um pequeno deslocamento de valores de potencial de pico ( $E_p$ ) para o pico 2. Dentre os meios estudados, a solução tampão BR (pH 6,0) foi o que obteve uma melhor resposta voltamétrica para a determinação eletroquímica do pesticida, apresentando uma maior sensibilidade para os dois picos.

Todavia, o intervalo de potencial deve ser fixado numa faixa de 0 a - 0,95 V, ou seja, na região do primeiro pico de redução, para evitar a polarização do eletrodo em potenciais muito negativos e para garantir a estabilidade do sistema, como mencionado anteriormente nos resultados de voltametria cíclica.

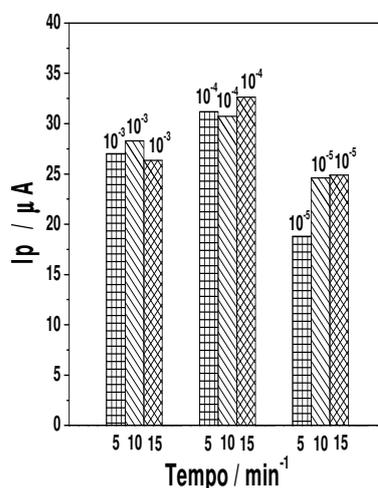


**Figura 20:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de PQ nos eletrólitos: (a) KCl, (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) NaClO<sub>4</sub> e (d) solução tampão BR (pH 6,0), todos à 0,10 mol L<sup>-1</sup> e saturados com N<sub>2</sub>. Condições: [PQ] = 9,09 × 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

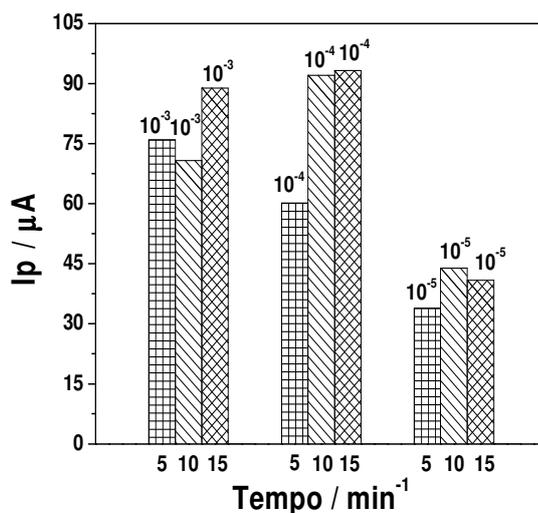
### 3.4.2 Estudo da concentração e do tempo de adsorção do CoPc sobre o eletrodo de grafite pirolítico

Foi realizado um estudo sistemático das dependências da corrente de pico de redução do paraquat com a concentração da solução de CoPc e com o tempo de imersão do eletrodo GP na solução de CoPc. As concentrações da ftalocianina estudadas foram  $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> nos tempos de adsorção sobre o eletrodo de 5, 10 e 15 minutos, em solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> pHs 4,0; 7,0 e 10,0, Figuras 21, 22 e 23.

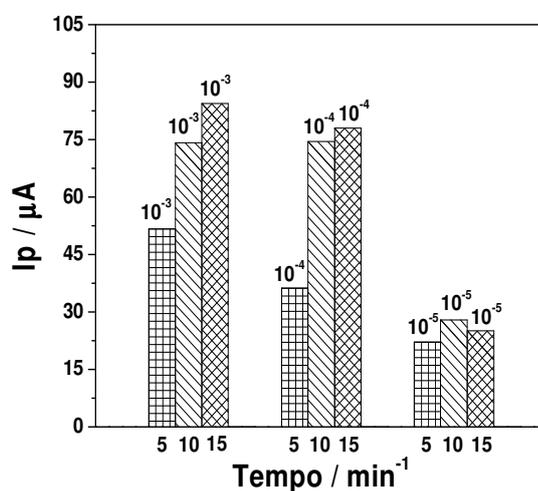
As melhores respostas voltamétricas foram observadas em solução  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de CoPc num tempo de adsorção de 10 minutos em meio de tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), Figura 22. Assim, os experimentos posteriores foram realizados com esses dados selecionados.



**Figura 21:** Influência da concentração e do tempo de adsorção do CoPc, sobre eletrodo GP, na  $I_p$  do primeiro pico do PQ. Condições:  $[PQ]_{\text{adicionado na célula}} = 9,09 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>,  $f = 50$  s<sup>-1</sup>,  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 2$  mV, solução tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,0) saturada com N<sub>2</sub> e T = 25 °C.  $A_{GP} = 0,08$  cm<sup>2</sup>.



**Figura 22:** Influência da concentração e do tempo de adsorção do CoPc, sobre eletrodo GP, na  $I_p$  do primeiro pico do PQ. Condições:  $[PQ]_{\text{adicionado na célula}} = 9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $N_2$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .



**Figura 23:** Influência da concentração e do tempo de adsorção do CoPc, sobre eletrodo GP, na  $I_p$  do primeiro pico do PQ. Condições:  $[PQ]_{\text{adicionado na célula}} = 9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 10,0) saturada com  $N_2$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

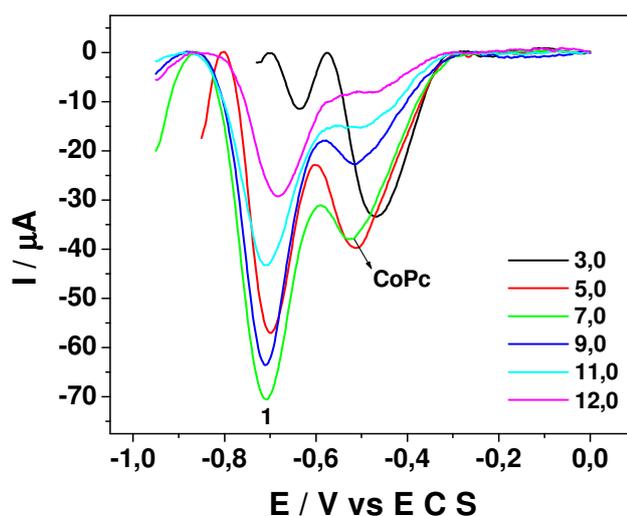
### **3.4.3 Variação da concentração hidrogênica do meio**

Outro parâmetro a ser otimizado nas condições experimentais de análise é a influência da variação da concentração hidrogênica do meio nas correntes e potenciais de pico. Estas informações também servem para se avaliar detalhes acerca do mecanismo de redução eletroquímica, relacionados a protonação dos reagentes e/ou produtos. A variação da concentração hidrogênica do meio pode deslocar os valores de potenciais de pico e também alterar as intensidades de corrente de pico, dependendo do tipo de sistema redox avaliado.

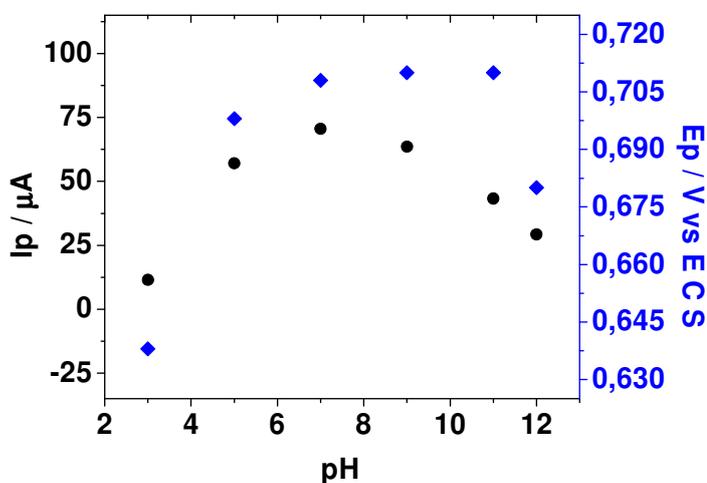
Assim, o estudo da influência do pH do eletrólito suporte nas respostas do paraquat foi avaliado usando solução tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> nos pHs 3,0, 5,0, 7,0, 9,0, 11,0 e 12,0, conforme pode ser verificado na Figura 24. A variação da concentração hidrogênica do meio para o pesticida PQ sobre o eletrodo GP/CoPc provocou um aumento nas intensidades de corrente de pico até pH 7,0, após este valor a  $I_p$  do paraquat voltou a diminuir devido, provavelmente, a remoção do CoPc da superfície do eletrodo (lixiviação). A mudança no pH do meio também provocou um deslocamento dos valores de  $E_p$  de redução do pesticida, porém, nos pHs 9 e 11 o potencial permaneceu constante. Para o pH 3,0 este deslocamento foi um pouco mais acentuado.

A relação das correntes e dos potenciais de pico do PQ em função da variação do pH do eletrólito, obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 24, é mostrada na Figura 25, onde se observa claramente o máximo de corrente em pH 7,0. Uma vantagem deste sensor proposto em relação aos citados na literatura, é que a maioria dos sensores emprega meios ácidos e básicos [16,25,26,27,40] para determinação de paraquat, enquanto que o sensor estudado utiliza meio neutro.

A pouca influência do pH nos potenciais de pico da resposta voltamétrica do paraquat, parece indicar que, nas condições de trabalho, não existe influência de prótons  $H^+$  sobre a redução desse pesticida.



**Figura 24:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , saturado com  $N_2$ , com  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  em vários valores de pH.  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .



**Figura 25:** Efeito do pH em relação a  $I_p$  e ao  $E_p$  do paraquat sobre eletrodo GP/CoPc com as mesmas condições da Figura 24.

---

### 3.5 Variação dos parâmetros voltamétricos (frequência, amplitude e incremento de aplicação dos pulsos de potencial)

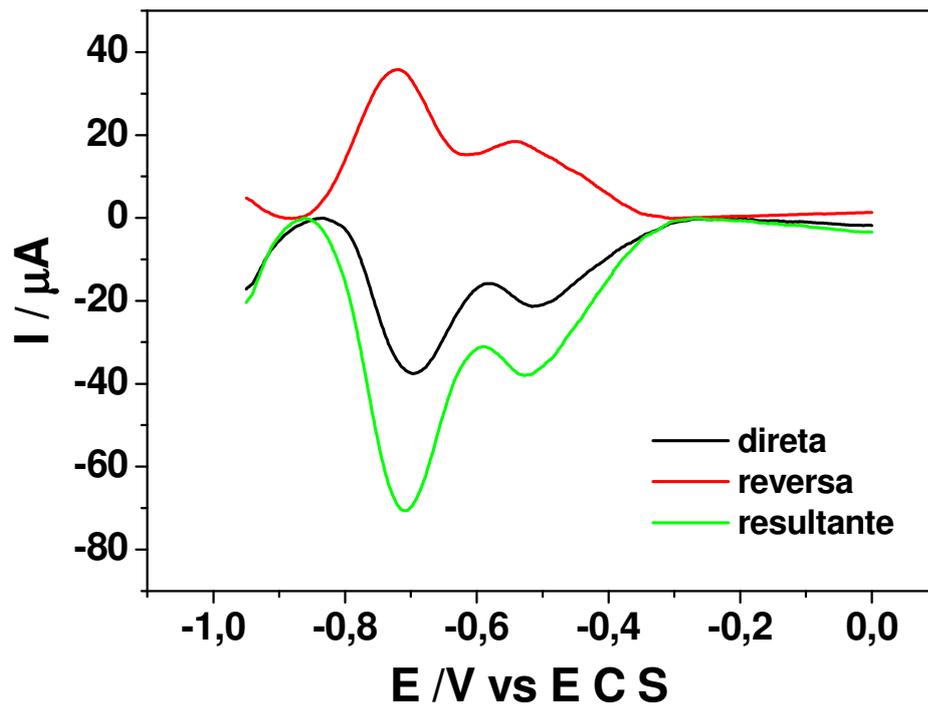
#### 3.5.1 Componentes de pico

Na voltametria de onda quadrada, a corrente medida é uma resultante entre as correntes de varredura no sentido direto e no sentido inverso de aplicação dos pulsos de potencial:

$$I_r = I_d - I_i \quad \text{Equação 8}$$

onde  $I_r$  é a corrente resultante,  $I_d$  a corrente direta e  $I_i$  a corrente inversa [84]. A separação e demonstração destas correntes podem ser utilizadas para se observar a presença de picos no sentido de varredura direto e inverso e, assim, realizar uma avaliação prévia do tipo de reação redox que ocorre no sistema.

A Figura 26 mostra as componentes de corrente para o paraquat sobre eletrodo GP/CoPc. Foi observada a presença de um pico de corrente no sentido direto de aplicação dos pulsos de potencial, um pico de corrente no sentido reverso e um pico de corrente resultante, em potencial idêntico àquele obtido anteriormente com a voltametria cíclica. Estes picos, direto e reverso, apresentaram os mesmos valores de potenciais de pico e as mesmas intensidades de corrente, isto é um indicativo de que o processo redox é reversível.



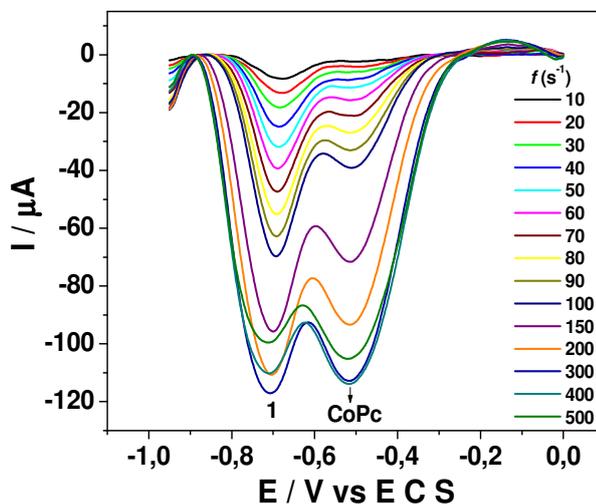
**Figura 26:** Voltamogramas de onda quadrada e as componentes de corrente para  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturado com  $\text{N}_2$ , em eletrodo GP/CoPc, com  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

### 3.5.2 Variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial

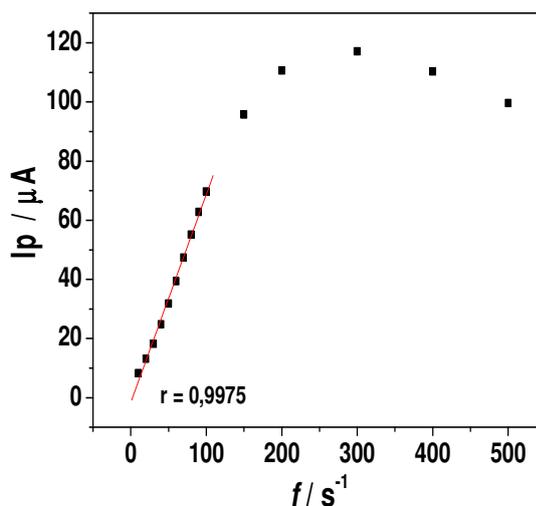
A frequência ( $f$ ) de aplicação dos pulsos de potencial é uma das variáveis mais importantes na SWV. Isto porque, se mantendo constante a concentração, é o parâmetro que determina a intensidade dos sinais, e conseqüentemente, a sensibilidade obtida nas análises. E, além disso, fornece importantes informações acerca do comportamento redox da espécie de interesse [25].

Assim sendo, o efeito do aumento da  $f$  nas intensidades de corrente de pico e nos potenciais de pico para o paraquat sobre eletrodo GP/CoPc foi avaliado. A Figura 27 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o PQ sobre GP/CoPc em função da variação de frequência de aplicação dos pulsos de potencial, considerando-se frequências de 10 até 500  $s^{-1}$ . Pôde-se observar que o aumento da frequência promoveu um aumento proporcional das  $I_p$  com a conseqüente melhoria na sensibilidade da análise, e um ligeiro deslocamento dos  $E_p$  para valores mais negativos, sendo um indicativo de que este processo pode envolver a adsorção do reagente e/ou produto.

Em processos onde a transferência de massa ocorre com adsorção de produtos e/ou reagentes, a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a frequência de aplicação dos pulsos ( $I_p \propto f$ ), e em processos em que a transferência de massa é controlada pela difusão das espécies a corrente varia com a raiz quadrada da frequência ( $I_p \propto f^{1/2}$ ) [87,20]. A Figura 28 apresenta a relação da corrente de pico com a frequência para o paraquat em GP/CoPc.



**Figura 27:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de  $9,09 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de PQ em meio de tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), saturado com N<sub>2</sub>, com  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 2$  mV e  $T = 25^\circ\text{C}$  em várias frequências de aplicação de pulsos de potencial (s<sup>-1</sup>).  $A_{GP} = 0,08$  cm<sup>2</sup>.



**Figura 28:** Relação das  $I_p$  com a frequência de aplicação de pulsos de potencial para o PQ em GP/CoPc com as mesmas condições da Figura 27.

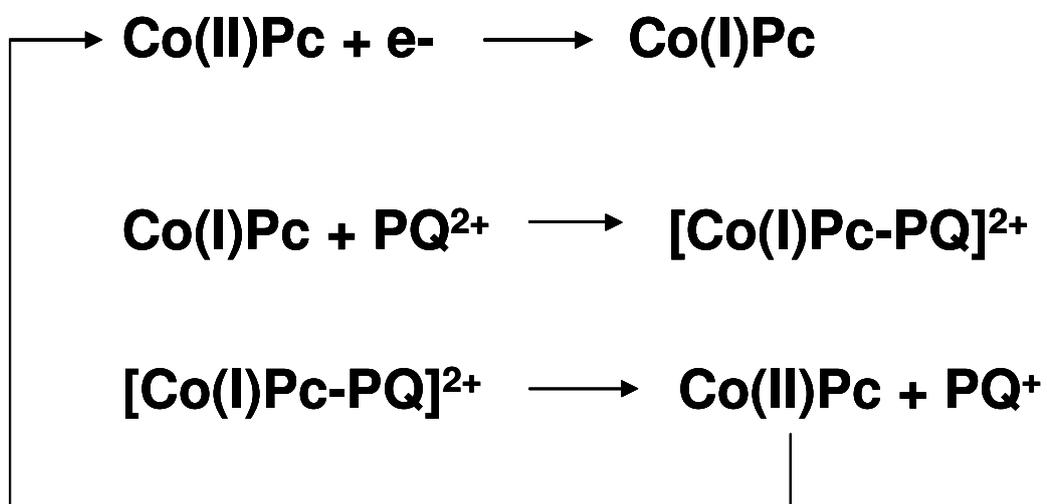
---

Foi possível avaliar o comportamento da corrente de pico do PQ com a variação da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais para valores de  $f$  até  $100 \text{ s}^{-1}$ . Acima deste valor, a relação não foi linear e os voltamogramas começaram a se alargar, ocorrendo uma deformação no perfil do voltamograma de corrente resultante. Com isso foi observado que a  $I_p$  do PQ é diretamente proporcional à  $f$  ( $I_p \propto f$ ), indicando que este comportamento é típico de processos envolvendo adsorção de produtos e/ou reagentes.

Do ponto de vista analítico, o crescimento contínuo da corrente de pico observado com o aumento da frequência de aplicação de pulsos de potencial mostrou que a escolha das frequências mais elevadas para trabalhos de rotina é vantajosa, devido a diminuição no tempo de análise e a melhora na sensibilidade do eletrodo. Com isto, selecionou-se a frequência de  $100 \text{ s}^{-1}$  para os estudos seguintes de SWV na determinação do pesticida utilizando eletrodo modificado com ftalocianina de cobalto.

Para sistemas reversíveis, os potenciais de pico apresentam uma importante relação com a variação da frequência, já que com estes dados é possível se obter informações sobre o número de elétrons envolvidos no processo redox. Porém, para reações reversíveis onde a transferência de massa é controlada por adsorção de reagentes e/ou produtos, o  $E_p$  é independente da frequência de aplicação de pulsos de potenciais, não apresentando, desta forma, relação linear [84].

Com base no comportamento eletroquímico do paraquat em solução aquosa sobre eletrodo de platina descrito por MONK [39] e nas considerações acima, foi possível propor um mecanismo da redução do PQ sobre eletrodo GP/CoPc, Figura 29. Neste mecanismo, a redução reversível do pico do PQ envolve um elétron com a formação de um cátion radical que se adsorve na superfície do eletrodo.



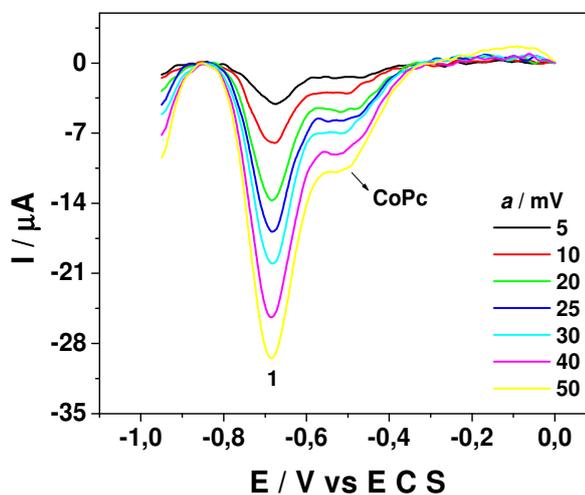
**Figura 29:** Proposta de mecanismo para redução eletroquímica do pesticida paraquat sobre eletrodo GP/CoPc.

### 3.5.3 Variação da amplitude de aplicação dos pulsos de potencial

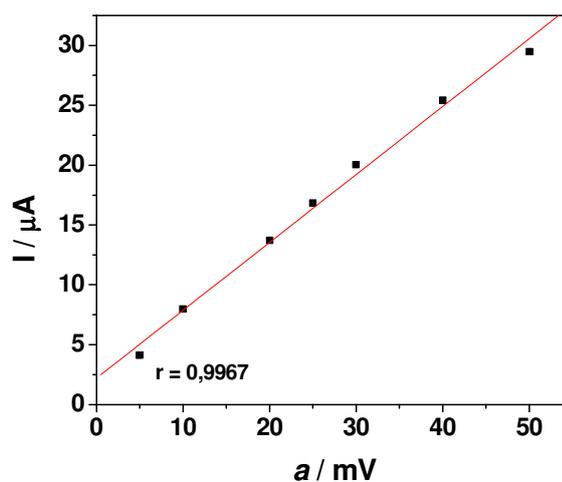
A variação da amplitude ( $a$ ) de pulsos de potencial serve para uma avaliação do tipo de processo redox envolvido, já que para sistemas totalmente irreversíveis o aumento da amplitude pode deslocar os valores de potenciais de pico e provocar mudanças significativas nas larguras de meia-altura ( $a_{p/2}$ ) dos voltamogramas, e além disto, o aumento da amplitude também pode provocar aumento da corrente de pico. Por isso, a análise do intervalo de linearidade da corrente de pico com a amplitude dos pulsos de potencial é muito importante para aplicações analíticas.

A Figura 30 apresenta os voltamogramas obtidos com a variação da amplitude de pulsos de potencial de 5 a 50 mV para o paraquat sobre o eletrodo GP/CoPc. De acordo com a literatura [84], para reações reversíveis com adsorção de produto e/ou reagente, a corrente de pico aumenta proporcionalmente somente para valores de amplitude menores que 60 mV, valores de amplitude de aplicação de pulsos de potencial maiores provocam uma mudança na largura de meia-altura influenciando na resposta analítica.

Nesta figura, observa-se que o aumento da amplitude de pulsos de potencial não provocou um deslocamento considerável dos  $E_p$ , contudo, as  $I_p$  sofreram um aumento proporcional. A Figura 31 apresenta a relação das correntes de pico em função da variação da  $a$  para o paraquat sobre GP/CoPc. As correntes de pico do PQ aumentaram linearmente com a amplitude dos pulsos de potencial até valores de  $a = 50$  mV, ou seja, a  $I_p$  é diretamente proporcional a  $a$  aplicada. Assim, a amplitude estabelecida nas aplicações analíticas foi de 50 mV.



**Figura 30:** Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo GP/CoPc para redução de  $9,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ em meio de tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturado com  $\text{N}_2$ , com  $f = 50 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  em várias amplitudes de pulsos de potencial (mV).  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .



**Figura 31:** Relação das  $I_p$  com a amplitude de pulsos de potencial para o PQ em GP/CoPc com as mesmas condições da Figura 30.

---

Com relação aos potenciais de pico, a variação da amplitude dos pulsos de potencial pode deslocar o seu valor para sistemas totalmente irreversíveis. Contudo, para processos reversíveis ou quase-reversíveis, o potencial de pico praticamente não se desloca com o aumento da amplitude [84]. Com isso, pôde-se observar mais um indicativo da reversibilidade do processo redox envolvido visto que, a variação da amplitude de pulsos não provocou deslocamentos significativos nos valores de potenciais de pico.

#### **3.5.4 Variação do incremento de varredura de potencial**

Na técnica SWV, a velocidade de varredura é definida em função da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais e do incremento de varredura de potencial. Sendo assim, a otimização do incremento pode melhorar significativamente a sensibilidade obtida nas análises. Porém, não foi possível a obtenção do estudo da variação desse parâmetro voltamétrico devido as limitações do equipamento utilizado, com isso o incremento de potencial usado durante todo o trabalho com o paraquat foi 2 mV (valor de incremento disponível no equipamento).

#### **3.6 Características analíticas do sensor**

Após a otimização das condições experimentais, com o propósito de avaliar a possível aplicação do eletrodo GP/CoPc como sensor voltamétrico para a detecção de paraquat, alíquotas consecutivas (5, 10, 10, 25, 50, 50, 50, 50 e 50  $\mu\text{L}$ ) da solução de PQ  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionadas à solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), em uma faixa linear de concentração de  $5,00 \times 10^{-7}$  a  $2,91 \times 10^{-5}$

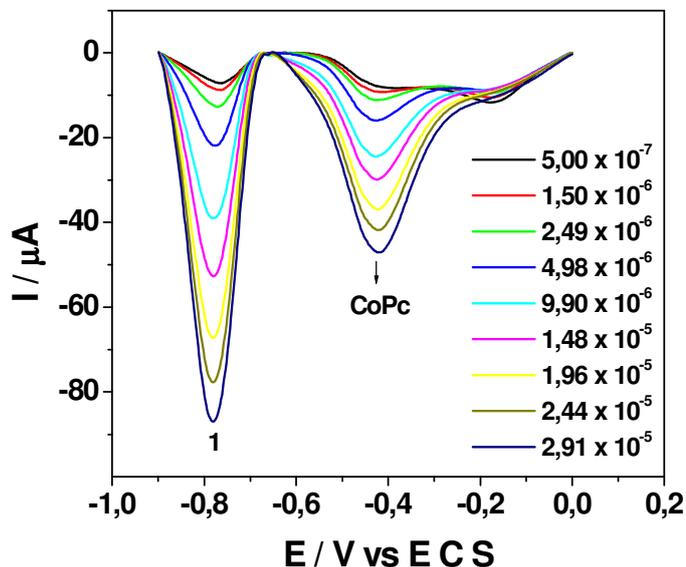
---

mol L<sup>-1</sup>, e as intensidades de I<sub>p</sub> foram avaliadas após cada adição. A Figura 32 mostra os voltamogramas resultantes da adição das diferentes concentrações de PQ sobre eletrodo GP/CoPc, onde é possível observar o aumento proporcional da corrente com o aumento da concentração do pesticida. Para tanto, os voltamogramas registrados para cada concentração estudada foram subtraídos do voltamograma correspondente ao branco, ou seja, na ausência de paraquat.

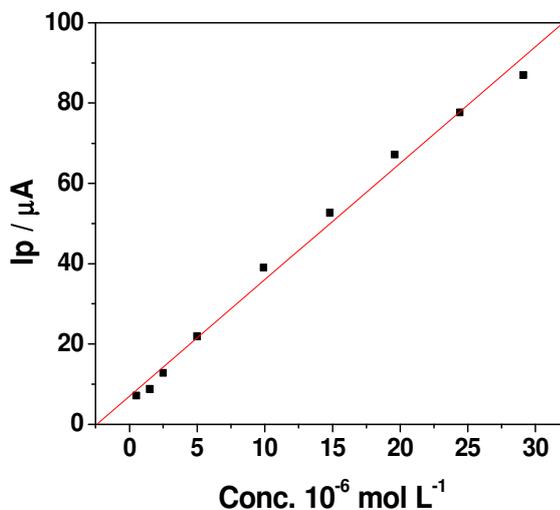
A dependência linear das I<sub>p</sub> com a concentração do pesticida em solução (Figura 33) mostrou que a curva de trabalho para o PQ sobre a superfície eletródica estudada pode ser expressa pela equação matemática:

$$\Delta I / \mu\text{A} = 6,99 (\pm 1,52) + 2,90 \times 10^6 (\pm 0,098 \times 10^6) [\text{PQ}] / \text{mol L}^{-1} \quad \text{Equação. 9}$$

com um coeficiente de correlação de 0,996 para N = 9. Com este resultado foi observado que a sensibilidade obtida foi melhor que as encontradas por outros pesquisadores [25,27,40].



**Figura 32:** Voltamogramas de onda quadrada para redução de PQ sobre eletrodo GP/CoPc em meio de tampão BR 0,10 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), saturado com N<sub>2</sub>, com  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$  numa faixa linear de concentração de  $5,00 \times 10^{-7}$  a  $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .



**Figura 33:** Relação da  $I_p$  do PQ com a concentração do PQ nas mesmas condições da Figura 32.

### 3.6.1 Limites de detecção e quantificação

Com os dados obtidos da curva de calibração  $I_p$  vs [PQ] foi possível estimar os limites de detecção e quantificação para o PQ, a fim de verificar a possibilidade de uma posterior aplicação da metodologia na análise de águas naturais.

O limite de detecção (LD) tem significado semelhante à sensibilidade e é calculado na prática, conforme recomendado por norma IUPAC, como sendo correspondente à concentração que produziria um valor do sinal medido 3 vezes maior que o nível de ruído médio medido com a solução de controle ou branco. Este critério geralmente indica um nível de confiança de 95%.

Pode ser definido também como a menor concentração do analito que pode ser detectada, com confiabilidade e precisão aceitável (20%), em função do limite do sistema (eletrônica, instrumental etc), ou seja, do ruído.

O LD foi calculado segundo a relação:

$$LD = 3 \times S_b / s \quad \text{Equação 10}$$

onde  $S_b$  é o desvio padrão da média das medidas do branco e  $s$  é o coeficiente angular da curva de trabalho (sensibilidade do método) [105,106].

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas. De acordo com o Manual de Análise de Resíduos de Pesticidas, o LQ corresponde ao menor nível de fortificação estudado, no qual a recuperação esteja entre 70 e 120%, com coeficiente de variação menor que 20%. O LQ foi estimado conforme a expressão [106,107]:

---

$$LQ = 10 \times S_b / s \quad \text{Equação 11}$$

O desvio padrão da média das medidas do branco, na metodologia proposta, foi calculado a partir da média de 8 brancos (eletrólito de suporte) tomadas no potencial equivalente àquele do pico da redução do PQ. Neste sentido, foi calculada uma média de corrente dos voltamogramas registrados, de 24,20  $\mu\text{A}$  e um  $S_b$  de  $1,39 \times 10^{-1}$ .

O LD encontrado foi  $1,44 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $37,03 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para um LQ de  $4,79 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $123,26 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Esses limites encontrados estão próximos de valores descritos na literatura [25] e são muito apropriados para determinação de paraquat em águas naturais, onde o limite máximo de resíduo recomendado pela EPA (Agência Ambiental Americana) é de 0,10 ppm, ou seja,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  [108].

Também foram avaliadas a repetibilidade (máxima diferença aceitável entre repetições, na mesma amostra) e a reprodutibilidade (máxima diferença aceitável entre resultados obtidos em amostras diferentes) do sensor proposto, em termos de desvio padrão relativo. A repetibilidade foi estimada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo  $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat. A Tabela 3 apresenta os valores das correntes de pico do PQ para a repetibilidade do eletrodo. As correntes de pico foram avaliadas e o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) foi então calculado de acordo com a equação:

$$CV\% = S \times 100 / X \quad \text{Equação 12}$$

onde S é o desvio padrão das medidas e X é a média das medidas [106].

**Tabela 3:** Estudo da repetibilidade do eletrodo GP/CoPc para uma solução de PQ  $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturada com  $\text{N}_2$ ,  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

Replicatas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I_p / \mu\text{A}$	46,87	46,64	46,67	46,51	46,08	46,55	46,64	46,77	46,09	46,8

A reprodutibilidade foi estudada considerando-se 5 medidas diferentes, em soluções diferentes e em 5 sensores diferentes, realizadas em dias diferentes em solução contendo  $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de PQ, nas condições consideradas otimizadas. A Tabela 4 mostra os valores das correntes de pico do PQ para a reprodutibilidade do eletrodo proposto. De maneira semelhante à repetibilidade, as  $I_p$  foram avaliadas e o desvio padrão relativo foi então calculado de acordo com a equação 12.

**Tabela 4:** Estudo da reprodutibilidade do eletrodo GP/CoPc para uma solução de PQ  $9,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), saturada com  $\text{N}_2$ ,  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

Replicatas	1	2	3	4	5
$I_p / \mu\text{A}$	46,98	46,43	48,21	46,51	46,61

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5 foi observado que o sensor proposto apresenta uma boa repetibilidade e reprodutibilidade, uma vez que os desvios padrões relativos encontrados para as mesmas foram inferiores a 5%.

**Tabela 5:** Resultados de repetibilidade e reprodutibilidade para o PQ sobre eletrodo GP/CoPC. Condições:  $f = 100 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ , solução tampão BR  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) saturada com  $\text{N}_2$ , e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $A_{\text{GP}} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

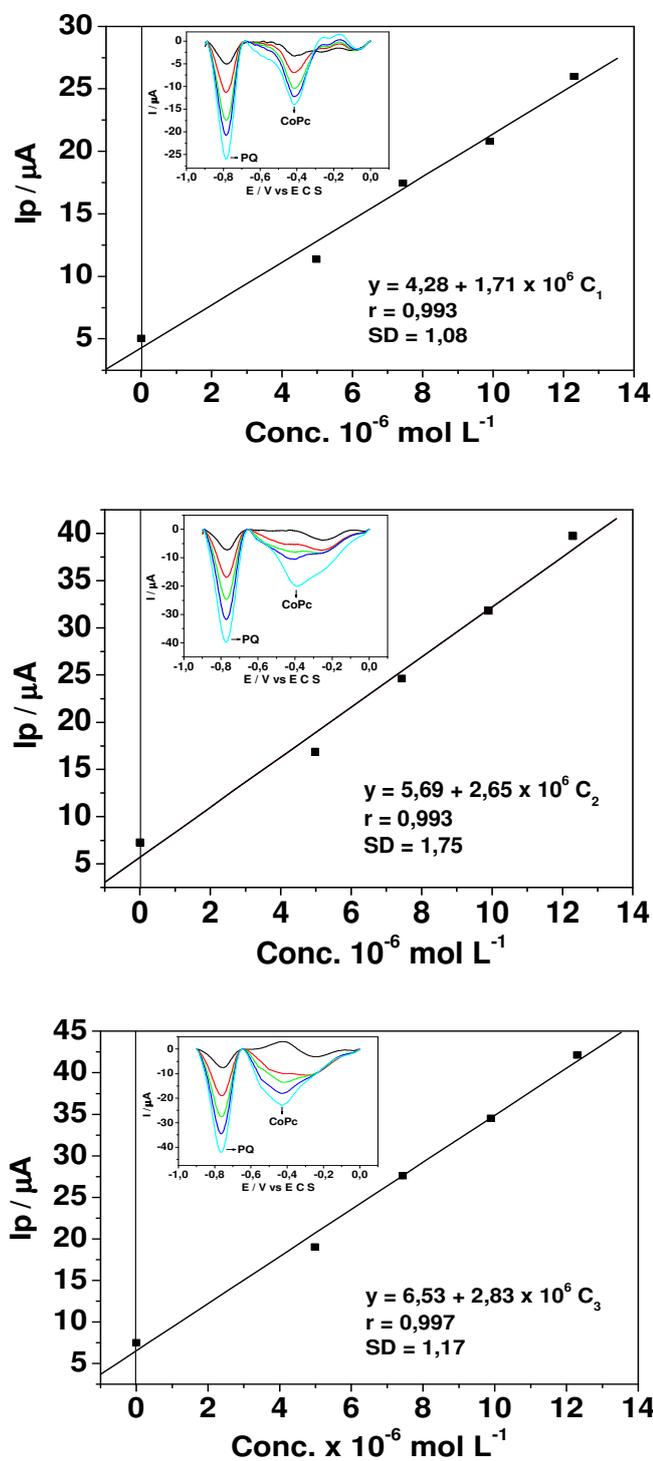
Parâmetros	CV (%)	Quantidade de PQ utilizada ( $\text{mol L}^{-1}$ )	N
Repetibilidade	0,58	$9,90 \times 10^{-6}$	10
Reprodutibilidade	1,58	$9,90 \times 10^{-6}$	5

### 3.6.2 Aplicação do sensor em amostras ambientais utilizando voltametria de onda quadrada

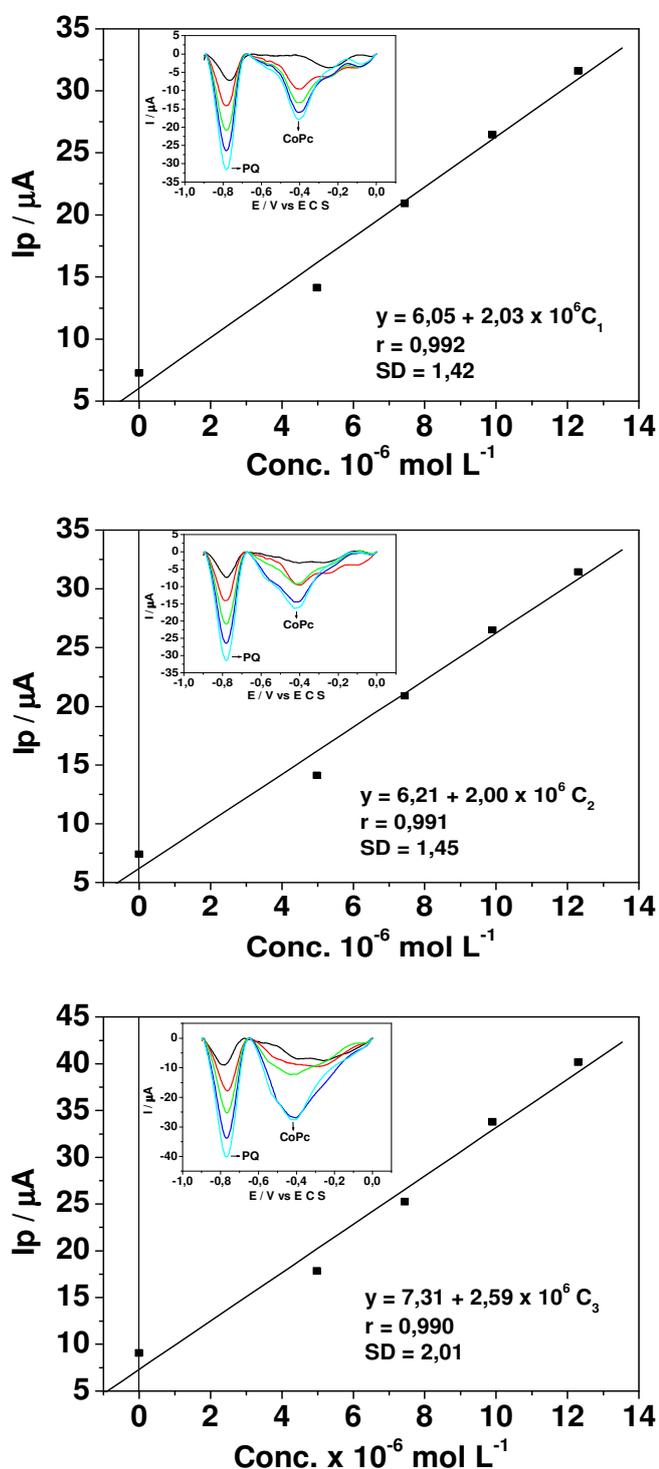
O método de adição padrão foi utilizado devido à possibilidade de minimizar o efeito da matriz nas análises das amostras de água do rio. As curvas de calibração para a determinação de paraquat foram construídas na faixa linear de  $4,98 \times 10^{-6}$  a  $1,23 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Para tanto, foram analisadas duas amostras de águas de rio (A e B) e cada uma foi analisada em triplicata.

As figuras 34 e 35 apresentam os voltamogramas e as curvas analíticas para cada uma das replicatas analisadas. Foi observado que as curvas apresentam uma boa correlação e baixos desvios padrão. Baseado nos resultados, pode ser observado que os desvios padrão, máximo e mínimo, entre as curvas analíticas obtidas nas amostras foram de 1,08 a 2,01, respectivamente, mostrando resultados satisfatórios para o método utilizado.

As concentrações determinadas de PQ nas amostras de água são mostradas na Tabela 6. Conforme pode ser observado, as amostras A e B apresentaram médias próximas de concentração de  $23,92 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\pm 18,38 \times 10^3$ ) e  $30,62 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $\pm 14,60 \times 10^3$ ), respectivamente.



**Figura 34:** Curvas analíticas de adição de padrão das amostras de água de rio analisadas (amostras A) por SWV para a determinação de paraquat. Inserido os voltamogramas referentes a cada curva.  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .



**Figura 35:** Curvas analíticas de adição de padrão das amostras de água de rio analisadas (amostras B) por SWV para a determinação de paraquat. Inserido os voltamogramas referentes a cada curva.  $A_{GP} = 0,08 \text{ cm}^2$ .

**Tabela 6:** Determinação voltamétrica de paraquat em amostras de água de rio.

Teor de paraquat determinado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Amostra A	Amostra B
$25,81 \times 10^4$	$30,73 \times 10^4$
$22,14 \times 10^4$	$32,02 \times 10^4$
$23,80 \times 10^4$	$29,11 \times 10^4$
Média = $23,92 \times 10^4 (\pm 18,38 \times 10^3)$	Média = $30,62 \times 10^4 (\pm 14,60 \times 10^3)$

Para uma adicional verificação da exatidão do método desenvolvido e da interferência da matriz, foram calculados os valores de recuperação do paraquat para as duas alíquotas (25  $\mu\text{L}$ , cada) das amostras de água (A e B) analisadas. A taxa de recuperação foi calculada pela relação percentual entre as quantidades de PQ recuperadas e adicionadas, de acordo com a equação [105]:

$$\% \text{Recuperação} = \text{recuperada} / \text{adicionada} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

As recuperações para as amostras são mostradas na Tabela 7, onde pode ser observado que não há influência da matriz no sensor desenvolvido para as amostras avaliadas.

---

**Tabela 7:** Dados obtidos para o teste de adição e recuperação de paraquat em amostras de água de rio (n = 3).

<b>Amostras</b>	<b>PQ adicionado (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>PQ recuperado (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>A</b>	640,35	596,43 ( $\pm 45,83$ )	93,14 ( $\pm 7,16$ )
<b>B</b>	640,35	763,59 ( $\pm 36,36$ )	119,25 ( $\pm 5,68$ )

*CAPÍTULO 4*

*CONCLUSÕES*

---

---

## 4 CONCLUSÕES

- Pelos estudos voltamétricos preliminares realizados pôde-se concluir que, o eletrodo de grafite pirolítico apresentou melhor resposta analítica para a determinação do herbicida paraquat em relação ao eletrodo de carbono vítreo;
- Pelo estudo realizado por SWV, foi observado que a resposta do eletrodo GP modificado com CoPc quando comparada com a do eletrodo não modificado e com as dos eletrodos modificados com H<sub>2</sub>Pc, NiPc, FePc e MnPc para a redução de paraquat, apresentou um aumento significativo nas correntes de pico do PQ, além de apresentar melhores perfis voltamétricos e correntes com magnitudes mais acentuadas, indicando uma maior sensibilidade, isto é, uma melhor atividade eletrocatalítica deste sensor na determinação do pesticida;
- Os testes de detecção do paraquat sobre o eletrodo GP/CoPc mostraram que a resposta de corrente foi mais intensa em solução tampão BR 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 6,0);
- A investigação do efeito do pH sobre o sinal analítico do sensor mostrou que a obtenção da máxima sensibilidade na determinação do PQ foi no pH 7,0;

- 
- O estudo da variação dos parâmetros da SWV permitiu concluir que os processos redox observados estão associados com processos totalmente reversíveis controlado por adsorção de reagentes e/ou produtos;
  - A curva analítica obtida apresentou limites de detecção e quantificação ( $1,44 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,79 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente) considerados apropriados para uma posterior aplicação da metodologia na determinação de paraquat em águas naturais ou em formulações de produtos comerciais;
  - A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor proposto, avaliadas em termos de desvio padrão relativo, apresentaram valores inferiores a 5%, o que significa que o sensor estudado apresentou valores bastante satisfatórios;
  - O sensor foi aplicado em amostras de águas de rio e os resultados obtidos apresentaram valores iguais a  $23,92 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1} (\pm 18,38 \times 10^3)$  e  $30,62 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1} (\pm 14,60 \times 10^3)$  de paraquat para as duas amostras de água analisadas;
  - No estudo de adição e recuperação do paraquat nas amostras de água, a média de porcentagem de recuperação do PQ variou de 93,14% ( $\pm 7,16$ ) a 119,25% ( $\pm 5,68$ ), indicando uma boa recuperação do sensor na amostra, e que não houve influência da matriz na resposta do sensor;
  - Portanto, as vantagens do estudo de eletrodos de GP modificados pela adsorção de CoPc para determinação de PQ pela técnica de SWV, foram a possibilidade de trabalhar com eletrodos modificados, que promovem uma maior sensibilidade, aplicabilidade e estabilidade para o sistema em estudo, e

com frequências mais elevadas, diminuindo com isso, o tempo de análise e melhorando também a sensibilidade do sensor, já que as correntes de pico são sempre diretamente proporcionais à frequência.

#### **4.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS POSTERIORES**

- Aplicar a metodologia proposta em alimentos ou em formulações de produtos comerciais;
- Comparar esse método com o método padrão para determinação do paraquat (HPLC – UV);
- Empregar o sensor proposto em outras técnicas eletroquímicas.

*CAPÍTULO 5*

*REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

---

---

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACIEL, E. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica de multiresíduos para quantificação de resíduos de pesticidas em manga (*Mangifera Indica*)**. 2005. 70f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agrossistema), Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2005.
- [2] SOUZA, D. de. **Utilização de ultramicroeletrodos na quantificação dos pesticidas diclorvos e paraquat em diferentes matrizes por voltametria de onda quadrada**. 2004. 168f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [3] DDT. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/DDT>>. Acesso em: 24 Mar. 2006.
- [4] ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. **Simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo: Aspectos práticos e ambientais**. ESALQ, Piracicaba, 2002. 96p.
- [5] BAPTISTA, G. C.; BAHIA-FILHO, O.; TREVIZAN, L.R.P. **Análise de resíduos de defensivos agrícolas em matrizes agronômicas por métodos cromatográficos**. Curso de Extensão Universitária, FEALQ, Piracicaba, 2001. 44p.
- [6] Definição e classificação dos agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.portalfarmacia.com.br/farmacia/principal/conteudo>>. Acesso em: 24 Mar. 2006.
- [7] UNNEVEHR, L. J.; PINGALI, P. L.; ZILBERMAN, D. Changing Pesticide Policies: Introduction. **Food Policy**, v. 22, p. 105-106, 1997.
- [8] EMBRAPA. Sistema de produção do açaí. Disponível em: <<http://www.cpatu.embrapa.br/sistemasdeproducao/acai/paginas/nocoos.htm>>. Acesso em: 23 Mar. 2006.
- [9] Os agrotóxicos e a poluição das águas: coando mosquito e engolindo camelo. Disponível em: <<http://www.agrisustentavel.com/toxicos/camelo.htm>>. Acesso em: 23 Mar. 2006.
- [10] Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. Disponível em: <<http://www.geocities.com/~esabio/tomita.htm>>. Acesso em: 17 Maio 2006.

---

[11] PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P. Uso de agrotóxicos e suicídios no estado do Mato Grosso do Sul, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v.21, Rio de Janeiro, p.598-605, Mar./Abr. 2005.

[12] SANTOS-FILHO, E., et al. Grau de exposição a praguicidas organoclorados em moradores de aterro a céu aberto. **Revista de Saúde Pública**, v.37, p.515-522, 2003.

[13] SABA, A.; MESSINA, F. Attitudes towards organic foods and risks/benefit perception associated with pesticides. **Food Quality and Preference**, v.14, p.637-645, 2003.

[14] MOL, H. G. J.; VAN DAM, R. C. J.; STEIJGER, O. M. Determination of polar organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using liquid chromatography with tandem mass spectrometry: selection of extraction solvent. **Journal of Chromatography A**, v.1015, p.119-127, 2003.

[15] GRAFF, L., et al. Toxicity of chemicals to microalgae in river and in standard waters. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.22, p.1368-1379, 2003.

[16] SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S. Electrochemical detection of the herbicide paraquat in natural water and citric fruit juices using microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 546, p. 85-91, 2005.

[17] MARUSZEWSKI, K., et al. Electroreduction of methyl viologen in methanol and silicate thin films prepared by the sol-gel method. **Optical materials**, v. 22, p. 221-225, 2003.

[18] ARAMENDÍA, A. M., et al. Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry (MRM). **Food Chemistry**, v. 97, p. 181-188. 2006.

[19] PAIXÃO, P., et al. Simple method for determination of paraquat in plasma and serum of human patients by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B**, v. 775, p. 109-113, 2002.

[20] 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.

- [21] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/p01.pdf>>. Disponível em: 24 Mar. 2006.
- [22] SERRA, A.; DOMINGOS F.; PRATA, M. M. Intoxicação por paraquat. **Acta Médica Portuguesa**, v. 16, p. 25-32, 2003.
- [23] Paraquat, herbicida perigoso. Disponível em: <<http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0304/paraquato/paginicial.doc>>. Acesso em: 24 Mar. 2006.
- [24] HONORÉ, P., et al. Paraquat poisoning: State of the Art. **Acta Clinica Bélgica**, v. 49, p. 220-228, 1994.
- [25] SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. **Química Nova**, v. 26, p. 644-647, 2003.
- [26] ZEN, J-M.; JENG S-H.; CHEN H-J. Determination of paraquat by square-wave voltammetry at a perfluorosulfonated ionomer/clay-modified electrode. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 498-502, 1996.
- [27] OLIVEIRA, U. M. F.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Evaluation of a nafion coated glassy carbon electrode for determination of paraquat by differential pulse voltammetry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 735-741, 2004.
- [28] BRUNETTO, M. R., et. al. Determination of paraquat in human blood plasma using reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography with direct sample injection. **Talanta**, v. 59, p. 913-921, 2003.
- [29] SAAD, B.; ARIFFIN, M.; SALEH, M. I. Flow injection potentiometric determination of paraquat in formulations and biological samples. **Talanta**, v. 47, p. 1231-1236, 1998.
- [30] Boletim 133, um Brasil livre de transgênicos. Disponível em: <<http://www.agrisustentavel.com/trans/campa133.htm>>. Acesso em: 24 Mar. 2006.

---

[31] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. VISALEGIS. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=284&word=paraquat>>. Acesso em: 25 Mar. 2006.

[32] RAI, M.K.; DAS, J. V.; GUPTA, V. K. A sensitive determination of paraquat by spectrophotometry. **Talanta**, v. 45, p. 343-348, 1997.

[33] CORASANITI, M. T.; NISTICO, G. Determination of paraquat in rat brain by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 643, p. 419-425, 1993.

[34] TAGUCHI, V. Y., et al. Determination of Diquat and Paraquat in Water by Liquid Chromatography-(Electrospray Ionization) Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 9, p.830-839, 1998.

[35] SAAD, B.; ARIFFIN, M.; SALEH, M. I. Flow injection poteciometric determination of paraquat in formulations and biological samples. **Talanta**, v. 47, p. 1231-1236, 1998.

[36] HENNIONA, M-C.; BARCELO, D. Strengths and limitations of immunoassays for effective and efficient use for pesticide analysis in water samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 362, p. 3-34, 1998.

[37] [TOMITA, M.](#); [OKUYAMA, T.](#); [NIGO, Y.](#) Simultaneous determination of paraquat and diquat in serum using capillary electrophoresis. **Biomedical Chromatography**, v. 6, p. 91-94, 1992.

[38] MOYANO, E.; GAMES, D. E.; GALCERAN, M. T. Determination of quaternary ammonium herbicides by capillary electrophoresis/mass spectrometry. **Rapid Community Mass Spectrometry**, v. 10, p. 1379-1385, 1996.

[39] MONK, P. M. S.; TURNER, C.; AKHTAR, S. P. Electrochemical behaviour of methyl viologen in a matrix of paper. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4817-4826, 1999.

[40] LU, T-H; SUN, I-W. Electrocatalytic determination of paraquat using a nafion film coated glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 53, p. 443-451, 2000.

- 
- [41] ALVAREZ, E., et al. Cathodic stripping voltammetry of paraquat on a carbon paste electrode modified with amberlite XAD-2 resin. **Analytica Chimica Acta**, v. 260, p. 19-23, 1992.
- [42] MACIAS, J. M. P., et al. 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.
- [43] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalítica. **Química Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002.
- [44] KATZ, E., et al. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at gold and platinum electrode surfaces modified with a monolayer of pyrroloquinoline quinone. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  cations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 373, p.189-200, 1994.
- [45] MATTOS, I. L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: Uma ferramenta em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 200-205, 2001.
- [46] LA-SCALEA, M. A.; SERRANO, S. H. P.; GUTZ, I. G. R. Eletrodos modificados com DNA: Uma nova alternativa em eletroanálise. **Química Nova**, v. 22, p. 417-424, 1999.
- [47] WILKINS, E.; ATANASOV, P. Glucose monitoring: state of the art and future possibilities. **Medical Engineering Physics**, v. 18, p. 273-288, 1996.
- [48] UDOMSOPAGIT, S., et al. Determination of l-glutamate in various commercial soy sauce products using flow injection analysis with a modified electrode. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 14, p. 543-549, 1998.
- [49] DAMOS, F. S., et al. Iron (III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl)-porphyrin as a biomimetic catalyst of horseradish peroxidase on the electrode surface: An amperometric sensor for phenolic compound determinations. **Analyst**, v. 128, p. 255-259, 2003.
- [50] SOUZA, M. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletrocatalise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, p. 191-198, 1997.

- [51] GOLABI, S. M.; ZARE, H. R. Electrocatalytic oxidation of hidrazine at a chlorogenic acid (CGA) modified glassy carbon electrode. **Journal of electroanalytical Chemistry**, v. 465, p. 168-176, 1999.
- [52] ZHANG, J.; PIETRO, W. J.; LEVER, A. B. P. Rotating ring disk electrode analysis of CO<sub>2</sub> reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethyl pyridoporphyrazine on the disk and detected as CO on platinumium ring. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 403, p. 93-100, 1996.
- [53] ZHANG, J., et al. Electrocatalytic activity of N, N', N'', N''' - tetramethyltetra-3-4-pyridoporphyrazinocobalt (II) adsorbed on a graphite electrode towards the oxidation of hydrazine and hydroxylamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Canadá, v. 406, p. 203-211, 1996.
- [54] BRAUN, A., et al. Small-angle neutron scattering and cyclic voltammetry study on electrochemically oxidized and reduced pyrolytic carbon. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1105-1112, 2004.
- [55] O`SHEA, T. J.; LUNTE, S. M. Chemically modified microelectrodes for capillary electrophoresis/electrochemistry. **Analytical Chemical**, v. 66, p. 307-311, 1994.
- [56] NAHUZ, M. S. S., et al. Influências das orientações “basal” e “edge” e do pré-tratamento superficial nas propriedades eletroquímicas de eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto. **Cadernos de Pesquisa – UFMA**, São Luís, v. 11, Jan./Jun. 2000.
- [57] ZAGAL, J. H. Metalophtalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 119, p. 86-136, 1992.
- [58] STRADIOTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, v. 14, p. 159-173, 2003.
- [59] ALEXIOU, C.; LEVER, A. P. L. Tuning metalloporphyrin and metallophtalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (E<sub>L</sub>) and Hammett (δ<sub>p</sub>). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 216-217, p. 45-54, 2001.
- [60] CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Mediated biosensors. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 17, p. 441-456, 2002.
- [61] FUSE, T.; FUMINYO, K.; TAKAMURA, K. Determination of acidity of coffee by Flow Injection Analysis with electrochemical detection. **Talanta**, v. 55, p. 249-254, 2001.
- [62] HART, J. P.; ABASS, A. K. A disposable amperometric gas sensor for sulphur-containing compounds based on a chemically modified screen printed carbon electrode coated with a hydro gel. **Analytical Chemical Acta**, v. 342, p. 199-206, 1997.

- [63] SOTOMAYOR, M. D. P. T.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. T. Development of an amperometric sensor for phenol compounds using a nafion® membrane doped with copper dipyrindyl complex as a biomimetic. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 536, p. 71-81, 2002.
- [64] FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A. J.; PINGARRÓN, J. M. Voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram with a cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode. **Analisis**, v. 23, p. 319-324, 1995.
- [65] MOSER, H. F.; THOMAS, A. L. **The phthalocyanines: properties**. Flórida: Boca Raton, v. 1, p. 45-57, 1983.
- [66] TODD, W. J., et al. Electrochemically induced metalation of polymeric phthalocyanines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 4887. 1998.
- [67] CHAVES, J. A. P. **Propriedades eletrocatalíticas da ftalocianina de manganês e da ftalocianina tetracarboxilada de ferro para redução oxigênio e oxidação da hidrazina**. 123f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 1997.
- [68] LEZNOFF, C. C.; LEVER, A. B. P. **Phthalocyanines: properties and applications**. New York: VCH Publishers, 1993.
- [69] CONCEIÇÃO, C. D. C. **Eletrocatalise das reações de redução de oxigênio e oxidação de hidrazina por tetrapiridilporfirina de ferro**. 2000. 103f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2000.
- [70] ZAGAL, J. H.; PAEZ, M. A. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, p. 13-30, 1992.
- [71] SARAPUU, A., et al. Electrochemical reduction of oxygen on thin-film. Au electrodes in acid solution. **Journal of Electrochemistry Communications**, v. 3, p. 446-450, 2001.
- [72] ZAGAL, J. H., et al. Linear versus volcano correlations between electrocatalytic activity and redox and electronic properties of metalophthalocyanines. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1349-1357, 1998.
- [73] ABE, T., et al. Factors affecting selective electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with cobalt phthalocyanines incorporated in polyvinylpyridine membrane coated on a graphite electrode. **Electroanalytical Chemistry**, v. 412, p. 125-132, 1996.
- [74] CÁRDENAS-JIRÓN, G. I., et al. Theoretical study of the interaction energy profile of cobalt phthalocyanine and 2-mercaptoethanol: effect of the graphite on the global reactivity. **Journal of Molecular Structure**, v. 580, p. 193-200, 2002.

[75] ARDILES, P., et al. Electrocatalytic behavior oxidation of hidrazine at polymeric iron-tetraaminophthalocyanine modified electrodes. **Journal of Molecular Catalysts A: Chemical**, v. 165, p. 169-175, 2001.

[76] MAREE, S.; NYOKONGO, T. Electrocatalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 492, p. 120-127, 2000.

[77] CARO, C. A.; BEDIQUI, F.; ZAGAL, J. H. Electrocatalytic oxidation of nitrite on a vitreous carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1489-1494, 2002.

[78] CARO, C. A.; ZAGAL, J. H. BEDIQUI, F. Electrocatalytic activity of substituted metalophthalocyanines adsorbed on a vitreous carbon electrode for nitric oxide oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. E95-E103, 2003].

[79] ZAGAL, J. H. HERRERA, P. Electrochemistry of cysteine and cystine on metalophthalocyanines adsorbed on a graphite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 30, p. 449-454, 1985.

[80] GERALDO, D., et al. Volcano correlations between formal potential and Hammett parameters of substituted cobalt phthalocyanines and their activity for hidrazine electro-oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 182-187, 2002.

[81] SOTOMAYOR, M. D. P. T., et al. Development of an enzymeless biosensor for the determination of phenolic compounds. **Analytical Chimica Acta**, v. 455, p. 215-223, 2002.

[82] ONI, J.; NYOKONGO, T. Simultaneous voltammetric determination of dopamine and serotonin on a carbon paste electrodes modified with iron (II) phthalocyanine complexes. **Analytical Chimica Acta**, v. 434, p.9-21, 2001.

[83] ZACHOWSKI, E. J.; WOJCIECHOWSKI, M.; OSTERYOUNG, J. The Analytical Application of Square-Wave Voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v.183, p.47-57, 1986.

[84] SOUZA, D. de, MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.

[85] OSTERYOUNG, J.; O'DEA, J.J. Square-wave voltammetry. In: BARD, A. J. **Electroanalytical Chemistry**. New York, Marcel Dekker, v.14, 459 p., 1982.

[86] RAMALEY, L.; KRAUSE JÚNIOR, M. S. Theory of Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v.41, p.1362-1365, 1969.

[87] RAMALEY, L.; KRAUSE JÚNIOR., M. S. Analytical application of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v.41, p.1365-1369, 1969.

- [88] CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: theory. **Analytical Chemistry**, v.49, p.1899-1903, 1977.
- [89] CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: experimental. **Analytical Chemistry**, v.49, p.1904-1908, 1977.
- [90] SOUZA, D. de, et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: Aplicações. **Química Nova**, v. 27, p. 790-797, 2004.
- [91] OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v.57, p.101A-110A, 1985.
- [92] LOVRIC, M.; BRANICA, M. Square-wave voltammometry peak current enhancements by adsorption and reversibility of the redox reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 226, p.239-251, 1987.
- [93] FATOUROS, N.; KRULIC, D. Contribution to study of square wave voltammetry in the case of simple irreversible reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.443, p.262-265, 1998.
- [94] ENSAFI, A. A., KHAYAMIAN T., KHALOO, S. S. Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red. **Analytica Chimica Acta**, v. 505, p. 201-207, 2004.
- [95] WANG, J.; GOLDEN, T.; VARUGHESE, K.; EL-RAYES, I. Polishable and robust modified graphite epoxy electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 61, p. 508-512, 1989.
- [96] BRITO, V. O.; JR, I. M. R. Simultaneous multiple injection in monosegmented flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 371, p. 317-324. 1998.
- [97] ZAGAL, J. H.; AGUIRRE, M. J.; PARODE, C. G. Electrocatalytic activity of vitamin B<sub>12</sub> adsorbed on graphite electrode for the oxidation of cysteine and glutathione and the reduction of cystine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 374, p. 215-222, 1994.
- [98] BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York: John Wiley e Sons, 1980. 718p.
- [99] DIAZ, T. G.; CABANILLAS, A. G; SALINAS, F. Square-wave and differential pulse oxidative voltammetric determination of diquat and paraquat in alkaline medium. **Electroanalysis**, v. 12, p. 616-621, 2000.
- [100] KOMORSKY-LOVRIC, S. Voltammetry of microcrystals of cobalt and manganese phthalocyanines. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 211-215, 1995.

- 
- [101] FERREIRA, H. A. R. **Eletrooxidação de cisteína sobre eletrodos de grafite modificados com ftalocianina de cobalto**. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2004.
- [102] KANG, T. F., SHEN, G. L., YU, R. Q. Voltammetric behavior of dopamine at nickel phthalocyanine polymer modified electrodes and analytical applications. **Analytica Chimica Acta**, v. 356, p. 245-251, 1997.
- [103] D. A. SKOOG, F. J. HOLLER, T. A. NIEMAN. **Princípios de Análise Instrumental**. 5<sup>a</sup>. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.
- [104] ALVES, R. P. **Propriedades eletrocatalíticas da ftalocianina octametoxilada de ferro para as reações de redução de oxigênio e oxidação de hidrazina**. 2000. 86f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2000.
- [105] LEITE, F. **Validação em análise química**. 3<sup>a</sup> ed., São Paulo: Átomo, 1998. 224p.
- [106] BRITO, N. M., et al. Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, Jan./Dez., 2003.
- [107] AMARANTE JÚNIOR, O. P., et al. Validação de métodos analíticos: Uma breve revisão. **Cadernos de Pesquisa – UFMA**, São Luís, v. 12, p. 116-131, Jan./dez. 2001.
- [108] Federal Register Environmental Documents. Disponível em: <<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/1997/August/Day-29/p23094.htm>>. Acesso em: 6 Jul. 2005.