

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL



**CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**



ÉERICA DE CASTRO FERRO

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE
CARBONO VÍTREO COM FILMES DE NAFION E
FTALOCIANINA DE COBALTO (II) PARA DETECÇÃO DO
HERBICIDA TRIFLURALINA**

DOURADOS

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ÉRICA DE CASTRO FERRO

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ELETRODOS DE
CARBONO VÍTREO COM FILMES DE NAFION E
FTALOCIANINA DE COBALTO (II) PARA DETECÇÃO DO
HERBICIDA TRIFLURALINA

Trabalho de conclusão de curso, apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial, pela Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, sob a orientação do Professor Dr. Gilberto José de Arruda.

DOURADOS

2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilberto José de Arruda (Química –Uems)
(Orientador)

Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci (Química –Uems)

Prof^a Dr^a Marcelina Ovelar Solaliendres (Química –Uems)

Dourados, fevereiro de 2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ter me concedido saúde e por ter me ajudado até o presente momento. Dedico também à minha família, pelo apoio e paciência e aos amigos, que sempre me incentivaram e estiveram ao meu lado, me ajudando a vencer as dificuldades encontradas no decorrer do curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, por me amparar nos momentos difíceis, me dando forças para superar as dificuldades, aumentando a minha fé para seguir em frente, me mostrando o caminho nas horas incertas.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo. Pois souberam entender a minha ausência nos muitos momentos durante a graduação, sempre me apoiando em todas as dificuldades encontradas.

Muito especialmente, desejo agradecer ao meu orientador Prof Dr Gilberto José de Arruda, pela disponibilidade, atenção, paciência, dedicação, profissionalismo e pelos conselhos, que jamais serão esquecidos.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Ana Caroline da Silva, Elizabete Maria Maximiano, Gabriel Lima, Linston Romão Siara, Marcelo Vicente Munin Ferreira, Pâmela Caires e Thaís Silva Alves, que sempre estiveram do meu lado, me ajudando em todos os momentos.

Aos demais colegas e professores do Centro de Pesquisa em Biodiversidade (CPBio): Allyne Moreira dos Santos, Fagner Gomes de Almeida, Namir Medeiros, Raul Cremonezi Piva, Vanessa Ellen Xavier Martins, Prof Alex Haroldo Jeller, Prof Claudia Andrea Lima Cardoso, Prof Jonas da Silva Motta e Prof Margarete Batistote, pelo convívio e aprendizado.

Muito obrigada a todos que contribuíram para a minha formação profissional, eu não teria alcançado esse sonho sem a ajuda de cada um. Todos que fizeram parte desses momentos, sempre farão parte da minha vida.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	VI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XII
INTRODUÇÃO	1
1.1 Principais classes de pesticidas.....	2
1.2 Trifluralina.....	4
1.3 Métodos eletroquímicos de análise da Trifluralina.....	6
1.4 Técnicas Voltamétricas.....	7
1.4.1 Voltametria cíclica.....	7
1.4.2 Voltametria de onda quadrada.....	8
1.5 Modificadores.....	9
1.5.1 Ftalocianina de cobalto (II).....	10
1.5.2 Nafion.....	10
1.6 Comportamento eletroquímico da Trifluralina.....	11
OBJETIVOS	12
PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1 Preparo da solução do eletrólito de suporte.....	13
3.2 Preparo da solução de estoque da Trifluralina.....	13
3.3 Preparo da solução dos modificadores.....	13
3.3.1 Preparo da solução de estoque do Nafion.....	13
3.3.2 Preparo da solução de estoque da Ftalocianina de cobalto.....	13
3.4 Célula eletroquímica.....	14
3.5 Equipamentos.....	14
3.6 Limpeza e modificação da superfície do eletrodo de trabalho.....	14
RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1 Influência do tipo de modificador.....	15
4.1.1 Nafion.....	15
4.1.2 Ftalocianina de cobalto.....	16
4.2 Influência da mistura de modificadores.....	20
4.2.1 Ftalocianina de cobalto + Nafion.....	20

4.3 Reversibilidade.....	23
4.4 Variação da frequência, amplitude e degrau de potencial.....	24
4.4.1 Eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado com 17,70 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc.....	24
CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS	31

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- CV: Carbono vítreo
VC: Voltametria cíclica
VOQ: Voltametria de onda quadrada
 E_p : Potencial de pico
 I_p : Corrente de pico
 E_i : Potencial inicial
 E_f : Potencial final
 v : Velocidade de varredura
 f : Frequência
 a : Amplitude
CoPc: Ftalocianina de cobalto (II)
TRF: Trifluralina
DMSO: Dimetilsulfóxido
CVSM: Carbono vítreo sem modificação
 E_{pc} : Potencial de pico de redução
 E_{pa} : Potencial de pico de oxidação
 I_{pc} : Corrente de pico catódica
 I_{pa} : Corrente de pico anódica
 $E_{1/2}$: Potencial de meia onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula molecular da Trifluralina.....	4
Figura 2- Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada.....	9
Figura 3- Estrutura molecular da Ftalocianina de Cobalto (II).....	10
Figura 4- Estrutura molecular do Nafion.....	11
Figura 5- Mecanismo de redução de grupos nitro da trifluralina em meio ácido.....	11
Figura 6- Voltamogramas de onda quadrada em $[H_2SO_4]= 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 111 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a= 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV . CV modificado com (A) 1,24; (B) 2,49; (C) 3,73 e (D) 4,97 mg cm^{-2} de Nafion.....	16
Figura 7- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $0,31 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.....	17
Figura 8- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $2,50 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.....	17
Figura 9- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $5,00 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.....	18
Figura 10- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $15,54 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.....	18
Figura 11- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $8,80 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.....	19
Figura 12- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $14,67 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.....	19
Figura 13- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $20,54 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.....	20
Figura 14- Voltamogramas de onda quadrada em $H_2SO_4 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[TRF]= 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$. $f= 80 \text{ Hz}$, $a= 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $0,31 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc +	

0,62 mg cm ⁻² de nafion.....	21
Figura 15- Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 93,57 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 80 Hz, <i>a</i> = 25 mV e degrau de potencial = 20 mV; 0,62 μg cm ⁻² de CoPc + 1,24 mg cm ⁻² de nafion.....	21
Figura 16- Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 93,57 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 80 Hz, <i>a</i> = 25 mV e degrau de potencial = 20 mV; 0,93 μg cm ⁻² de CoPc + 1,86 mg cm ⁻² de nafion.....	22
Figura 17- Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 93,57 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 80 Hz, <i>a</i> = 25 mV e degrau de potencial = 20 mV; 15,54 μg cm ⁻² de CoPc + 0,25 mg cm ⁻² de nafion.....	22
Figura 18- Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 93,57 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 80 Hz, <i>a</i> = 25 mV e degrau de potencial = 20 mV; 31,09 μg cm ⁻² de CoPc + 0,25 mg cm ⁻² de nafion.....	23
Figura 19- Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 93,57 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 80 Hz, <i>a</i> = 25 mV e degrau de potencial = 20 mV; 46,63 μg cm ⁻² de CoPc + 0,25 mg cm ⁻² de nafion.....	23
Figura 20- Voltamogramas de onda quadrada para um sistema irreversível. (A) reversa, (B) direta e (C) resultante.....	24
Figura 21- (A) Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 111 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 10 - 160 Hz, <i>a</i> = 75 mV e degrau de potencial = 35 mV. (B) <i>I</i> _p vs frequência. (C) <i>E</i> _p vs Log da frequência; CVSM.....	25
Figura 22- (A) Voltamogramas de onda quadrada em H ₂ SO ₄ 0,02 mol L ⁻¹ , [TRF]= 111 μmol L ⁻¹ . <i>f</i> = 30 - 140 Hz, <i>a</i> = 150 mV e degrau de potencial = 12 mV. (B) <i>I</i> _p vs frequência. (C) <i>E</i> _p vs Log da frequência; 17,70 μg cm ⁻² de CoPc em isopropanol.....	26
Figura 23- Variação da amplitude <i>a</i> = 5 - 150 mV, <i>f</i> = 80 Hz e degrau de potencial = 20 mV. (A) <i>I</i> _p vs amplitude. (B) <i>E</i> _p vs amplitude; CVSM.....	27
Figura 24- Variação da amplitude <i>a</i> = 5 - 150 mV, <i>f</i> = 80 Hz e degrau de potencial= 12 mV. (A) <i>I</i> _p vs amplitude. (B) <i>E</i> _p vs amplitude; 17,70 μg cm ⁻² de CoPc em isopropanol....	28
Figura 25- Variação do degrau de potencial degrau de potencial = 2,5 - 50 mV, <i>f</i> = 80 Hz e <i>a</i> = 75 mV. (A) <i>I</i> _p vs degrau de potencial. (B) <i>E</i> _p vs degrau de potencial; CVSM....	28
Figura 26- Variação do degrau de potencial degrau de potencial = 2,5 - 50 mV, <i>f</i> = 80 Hz e <i>a</i> = 150 mV. (A) <i>I</i> _p vs degrau de potencial. (B) <i>E</i> _p vs degrau de potencial; 17,70 μg cm ⁻² de CoPc em isopropanol.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Tipos de pesticidas mais usados e respectivos organismos-alvo.....	1
Tabela 2- Culturas que utilizam Trifluralina para aplicação em pré-emergência das plantas infestantes.....	5
Tabela 3- Valores de I_p e E_p . CVSM e modificado com Nafion.....	15
Tabela 4- Influência da quantidade de CoPc na superfície do eletrodo de CV.....	16
Tabela 5- Influência da quantidade de modificador na superfície do eletrodo de CV.....	20
Tabela 6- Valores do fator de proporcionalidade para CV sem e com modificação.....	26
Tabela 7- Valores do coeficiente angular e αn para CV sem e com modificação.....	27

RESUMO

Neste trabalho, é apresentada a modificação da superfície de eletrodos de carbono vítreo, com filmes de Nafion e Ftalocianina de Cobalto (II) em diferentes quantidades, para a detecção do herbicida Trifluralina, utilizando como eletrodo de trabalho, o eletrodo de carbono vítreo modificado e sua respectiva comparação com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação, tendo como eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Avaliou-se a resposta de cada modificador, separadamente e da mistura destes modificadores, utilizando como técnica eletroquímica a voltametria de onda quadrada, com os parâmetros de variação da frequência, amplitude e degrau de potencial. Os eletrodos modificados apresentaram maior intensidade na corrente de pico, quando comparados com eletrodo de carbono vítreo sem modificação. A modificação com filmes de Ftalocianina de cobalto apresentou maior intensidade na corrente de pico de redução da trifluralina, quando comparados com eletrodos modificados com filmes de Nafion e sem modificação.

Palavras chave: Carbono Vítreo, Trifluralina, Nafion, Ftalocianina de Cobalto (II).

INTRODUÇÃO

A demanda crescente por alimentos tem motivado o uso de um grande número de substâncias que são capazes de eliminar ou prevenir formas de vida animal ou vegetal indesejáveis nas culturas agrícolas, constituindo atualmente a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, garantindo alimento de qualidade para a população (COUTINHO et al., 2006).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), pesticidas são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. Eles são bioativos e capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos, produtos agrícolas em geral, madeira e produtos derivados de madeira (HOLLAND, 1996).

O Brasil é o campeão mundial de consumo de agrotóxicos desde 2008, quando foram despejadas no solo 673 mil toneladas, volume que passou para um milhão na safra 2010. Quando se trata do uso de agrotóxicos no mundo, o Brasil aparece em sexto lugar no ranking (Brasil é o sexto país que mais usa pesticida no mundo, 2013).

As categorias de pesticidas mais usadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Tipos de pesticidas mais usados e respectivos organismos-alvo.

Tipo de pesticida	Organismo-alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Aves
Bactericida	Bactérias
Carrapaticida	Carrapatos
Desinfetante	Microorganismos
Formicida	Formigas
Fungicida	Fungos
Herbicida	Ervas daninhas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas
Molusquicida	Moluscos
Nematicida	Nematóide

Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Fonte: (BAIRD, 2002)

A década de 70 foi o marco inicial para referenciar a expansão da produção e do uso de pesticidas no Brasil, em consequência dos incentivos para a produção agrícola e a política de exportação. Desde então, com a expansão da prática agrícola, induzida pelo aumento populacional, a pesquisa de novos pesticidas tem crescido consideravelmente, a exemplo dos compostos organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, biperidílios, triazinas e clorofenóis, os quais apresentam toxicidade específica e diferentes modos de ação (BAPTISTA, BAHIA-FILHO, TREVIZAN, 2001).

1.1 Principais Classes de Pesticidas

As propriedades e o mecanismo de ação toxicológica dos pesticidas, são dependentes de sua classe química. Algumas classes químicas dos pesticidas são apresentadas a seguir:

CLOROFENOXIÁCIDOS: Constituem importante classe de herbicidas. Esses, normalmente apresentam longo tempo de atividade residual em solos e águas, persistindo por vários meses devido à sua baixa atividade microbiológica (SANCHEZ; GARCIA; TADEO, 1994). Os herbicidas da classe dos ácidos fenólicos, com baixa persistência, permanecem no solo durante, aproximadamente, duas semanas após a aplicação. Os herbicidas dessa classe degradam-se facilmente em água, por ação da luz solar e de microorganismos. O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), membro dessa classe, é altamente seletivo, sistêmico e pós-emergente (Handbook de pesticidas, 1994).

ORGANOCLORADOS: São características gerais dos organoclorados a baixa solubilidade em água e elevada solubilidade em solventes orgânicos e, em geral, possuem baixa pressão de vapor e alta estabilidade química, que levam estes compostos e seus derivados a se acumular nos tecidos graxos dos seres vivos e a persistirem no ambiente (VERDES et al., 1990).

ORGANOFOSFORADOS: São compostos que derivam do ácido fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico, sendo utilizados como acaricida, fungicida, inseticida e nematicida, tendo como mais relevantes para o uso no combate à pragas, os Diclorvós (DDVP), Temefós e Clorpirifós (SAVOY, 2001). Oferecem como vantagem a fácil degradação. Entretanto, apresentam alta toxicidade e a inibição da enzima Colinesterase (com consequente acúmulo de acetilcolina nas fibras nervosas) como desvantagens. Assim, tais compostos impedem a

transmissão de novos impulsos e geram vários danos ao organismo como convulsões, parada respiratória e coma (MARONI *et al.*, 2000).

CARBAMATOS: Estão intimamente relacionados com os inseticidas organofosforados quanto ao desenvolvimento de resistência e ação biológica (inibem a colinesterase). As três classes mais comercializadas de N-metil carbamatos são os fenóis (sendo os mais utilizados o Carbaril, o Carbofuran e o Bufencarb), as oximas (com destaque para o Metomil), e os compostos hidroxiheterocíclicos (dos quais o Primecarb é o mais usado) (BRANDÃO, 2004).

DINITROANILINAS: Dentre as dinitroanilinas, também conhecidas como dinitrobenzeno-monamina, apresentam uma maior importância comercial os derivados N, N-dialquil-2,6-dinitroanilina. A trifluralina foi a primeira nitroanilina introduzida como pesticida, em 1960, e é hoje o composto mais importante desta classe. Outros compostos comercializados são: benefina ou benfluralina, flucloralina, isopropalina, nitalina, profluralina, etalfluralina (MIDIO; MARTINS, 1997). As dinitroanilinas são normalmente aplicadas no solo em uma grande variedade de culturas e particularmente no inverno e na primavera, em cereais. Sua alta lipofilicidade e baixa solubilidade em água significa que eles estão escassamente presentes na água de superfície ou água subterrânea. Algumas dinitroanilinas têm considerável pressão de vapor de modo que a volatilização é um importante meio de dissipação no solo (TADEO, *et al.*, 1996).

TRIAZINAS: São herbicidas, sendo os exemplos mais comuns a atrazina, a ametrina e a simazina. A atrazina e a ametrina são mais solúveis em água que a simazina. A ação destas substâncias está relacionada com seu comportamento no solo. O composto mais conhecido do grupo das triazinas é o herbicida Atrazina, sendo utilizado em grandes quantidades como herbicida pré-emergente, seletivo para o controle de ervas daninhas, utilizado principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo. No meio ambiente sofre hidrólise, produzindo a 2-hidroxitriazina, sendo a dealquilação a principal reação de degradação biológica (AMARANTE *et al.*, 2002.)

PIRETRÓIDES: São inseticidas relacionados estruturalmente com aqueles extraídos das flores do *Pyrethrum*. Atualmente estes compostos são sintetizados na indústria e apresentam maior estabilidade e maior ação efetiva que os produtos naturais. Atuam no sistema nervoso central e periférico, contudo esse efeito é apenas temporário, se não for adicionado um composto sinérgico como butóxido de piperonilo, que potencialize a atividade do piretróide (Introducción a los plaguicidas, 1997).

BENZIMIDAZÓIS: São fungicidas largamente usados na agricultura, principalmente no tratamento pré e pós-colheita, para controle de pragas em frutas, verduras e vegetais patógenos. São pesticidas muitos detectados durante os programas de monitoramento para avaliar a exposição destes fungicidas pelos alimentos. Os principais compostos da família dos benzimidazóis são: benomil, carbendazim, tiabendazol e tiofanato metílico (KUSSUMI, 2007).

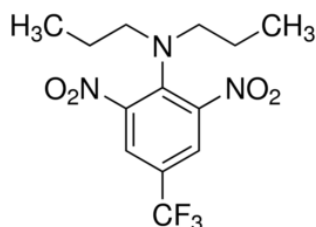
A intensidade do uso de pesticidas (considerando os efeitos que causam ao ambiente e à saúde humana) requer o conhecimento de suas principais propriedades físicas e químicas para prever interações com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte, quando dissolvidos em água ou associados aos sedimentos. A necessidade da avaliação do risco de contaminação deve-se ao considerável suprimento de água que a agricultura e a pecuária exigem, o que conduz ao desenvolvimento dessas atividades próximo a rios e lagos (CARVALHO; SCHLITTLER; TORNISIELO, 2000.).

1.2 Trifluralina

Dentre os pesticidas, os herbicidas constituem o grupo mais utilizado, correspondendo a 65% do total de substâncias utilizadas no combate de algum tipo de praga. Os herbicidas são substâncias químicas capazes de controlar as plantas daninhas. Esses herbicidas tem a função de provocar a morte somente das plantas daninhas, que é um dos fatores de redução da produtividade sem prejudicar a produção da espécie desejada (OLIVEIRA Jr et al., 2011).

A trifluralina é um herbicida de derivados benzênicos pertencentes à família da dinitroanilina (BYRD; MARKHAM; EMMERSON, 1995). Apresentam como base, em sua estrutura molecular dois grupos nitro (NO_2). Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 1.

Figura 1- Fórmula molecular da trifluralina



São descritas a seguir, algumas propriedades químicas da Trifluralina:

Estado físico: sólido cristalino amarelo alaranjado;

Classe: herbicida seletivo, pré-emergente;

Grupo químico: Dinitroanilina;

Classificação toxicológica: Classe III;

Solubilidade em água: pouco solúvel em água (solubilidade de 0,204 mg L⁻¹ a 25°C);

Pressão de vapor: mediamente volátil, 1,1 x 10⁻⁴ mmHg a 25°C;

Densidade: 1,36 g cm⁻³;

Nome: α, α, α – trifluorometil-2,6-dinitro-N, N-dipropil-p-toluidina;

A trifluralina apresenta persistência numa faixa de moderada à alta no solo e é sujeita a degradação por microorganismos. Após a aplicação, ela permanece na superfície do solo e pode ser decomposta pela luz solar, ou seja, pode sofrer fotodegradação, tendo um tempo de meia-vida de aproximadamente 45 a 60 dias. A sua adsorção é elevada em solos ricos em matéria orgânica e argila, em água é pouco solúvel sendo depositado no sedimento dos rios (EXTOXNET, 1996).

A Trifluralina vem sendo usada na agricultura desde 1963 (GROVER; CESSNA; WAITE, 2000), é indicado como herbicida seletivo no controle pré-emergente de diversos tipos de ervas daninhas, sendo registrado em várias culturas, algumas descritas na Tabela 2 (ANVISA, 2010).

Tabela 2- Culturas que utilizam Trifluralina para aplicação em pré-emergência das plantas infestantes (ANVISA, 2010).

Culturas	Modalidade de emprego (Aplicação)	LMR (mg/kg)	Intervalo de segurança
Algodão	Pré-emergência	0,05	(1)
Alho	Pré-emergência	0,05	(1)
Amendoim	Pré-emergência	0,05	(1)
Arroz	Pré-emergência	0,05	(1)
Beringela	Pré-emergência	0,05	(1)
Cana-de-açúcar	Pré-emergência	0,05	(1)
Cebola	Pré-emergência	0,05	(1)
Cenoura	Pré-emergência	0,05	(1)
Citros	Pré-emergência	0,05	(1)
Couve	Pré-emergência	0,05	(1)
Couve-flor	Pré-emergência	0,05	(1)
Eucalipto	Pré-emergência		U.N.A
Feijão	Pré-emergência	0,05	(1)

Feijão-vagem	Pré-emergência	0,05	(1)
Girassol	Pré-emergência	0,05	(1)
Gladíolo	Pré-emergência		U.N.A
Mamona	Pré-emergência		U.N.A
Mandioca	Pré-emergência	0,02	(1)
Milho	Pré-emergência	0,05	(1)
Pimentão	Pré-emergência	0,05	(1)
Pinus	Pré-emergência		U.N.A
Quiabo	Pré-emergência	0,05	(1)
Repolho	Pré-emergência	0,05	(1)
Rosa	Pré-emergência		U.N.A
Seringueira	Pré-emergência		U.N.A
Soja	Pré-emergência	0,05	(1)
Tomate	Pré-emergência	0,05	(1)

U.N.A.= Uso Não Alimentar

(1) Intervalo de segurança não determinado devido a modalidade de emprego.

LMR= Limite Máximo de Resíduos.

1.3 Métodos eletroquímicos de análise da Trifluralina

Nas últimas décadas é notável o uso de eletrodos quimicamente modificados, denominação inicialmente utilizada na eletroquímica por MURRAY *et al* 1984, na década de 70, cujo objetivo da modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como forma de alterar a reatividade e seletividade do eletrodo base.

Métodos eletroquímicos para detectar quantitativamente pesticidas, têm recebido atenção considerável devido ao menor custo, tempo de análise curto, alta sensibilidade e simples instrumentação (SOUZA *et al.*, 2003). Devido à presença de grupos nitros na estrutura molecular da TRF, esses grupos são facilmente reduzidos em superfícies de eletrodos de mercúrio, nesse sentido a literatura relata estudos polarográficos para determinar a presença de TRF em amostras de solos, grãos, arroz e água de torneira (SREEDHAR, *et al.*, 1998; PUSHPALATHA, *et al.*, 2012). A principal desvantagem é que a elevada toxicidade do mercúrio pode colocar em perigo a saúde do analista e causar nova contaminação. Para evitar a utilização do mercúrio, eletrodos de carbono vítreo (GCE) sem modificação (RADI, 2000) e modificados com filmes de: chitosan (MELO, *et al.*, 2008), carbon nanotubes (WEN, *et al.*, 2008), foram utilizados para quantificar TRF em amostras de solo e eletrodos de pasta de

carbono, modificado com nanowire de cobre foi utilizado na quantificação de TRF em amostras de solos (SEMNAKOLAI, et al., 2011).

1.4 Técnicas Voltamétricas

As técnicas voltamétricas encontram larga aplicação em estudos nas mais diversas áreas do conhecimento como medicina, bioquímica, biologia molecular, química, objetivando tanto a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias orgânicas e inorgânicas, quanto o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície de um eletrodo indicador ou de trabalho durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a Voltametria Cíclica (VC) e a voltametria de onda quadrada (VOQ).

1.4.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (WANG, 2000).

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial em um valor no qual nenhuma redução ocorre. Com a variação de potencial para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto (e se localizam ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico (anódico) simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanísticos. (PACHECO *et al.*, 2013).

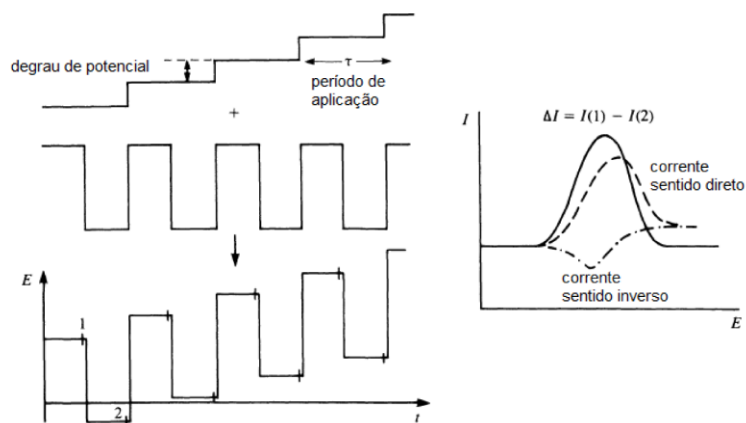
1.4.2 Voltametria de Onda Quadrada

Na voltametria de onda quadrada, uma onda quadrada simétrica de amplitude ΔE_p sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada (*staircase*) caracterizada pela amplitude ΔE_s , largura α e período τ é aplicada ao eletrodo de trabalho (SCHOLZ, 2010), como representado na Figura 2. A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto (catódico), quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso (anódico - que ocorre no meio do “degrau” da onda *staircase*), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida.

O voltamograma resultante consiste da diferença entre estas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado. Na Figura 2 está também representado o pico de corrente resultante da voltametria de onda quadrada, onde o pico é caracterizado por um potencial $E_{1/2}$ e largura $W_{1/2}$. A sensibilidade desta técnica é comparável com aquela proveniente da voltametria de pulso diferencial. A maior vantagem desta técnica é a velocidade de aquisição dos dados. (PACHECO *et al.*, 2013).

Nos processos eletroquímicos, a intensidade de corrente total deve-se a fenômenos faradaicos e capacitivos. Os fenômenos capacitivos é a componente residual associada com reações de impurezas da solução (traços de espécies eletroativas e ainda oxigênio dissolvido), ou decomposição do eletrólito suporte (ou solvente) ou reações do próprio eletrodo, enquanto que os fenômenos faradaicos são originados pelo processo difusional na superfície do eletrodo e pela transferência de carga associada à formação da dupla camada elétrica. A VOQ é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Figura 2- Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada. Fonte: PACHECO *et al.*, 2013.



1.5 Modificadores

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi utilizado para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. A modificação da superfície do eletrodo é uma forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações (BRITO, 1997).

As modificações podem ser realizadas por meio de imobilização do modificador, como: adsorção, formação de ligação covalente e recobrimento com membranas poliméricas (BRITO, 1997). A cobertura polimérica pode ser obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados, ou através de polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. Neste último caso, o recobrimento polimérico pode ser obtido via eletropolimerização ou por meio de métodos não eletroquímicos como por exemplo: polimerização ativada por plasma, foto-induzida por UV ou polimerização de organosilanos.

Uma técnica bastante atrativa para a preparação de eletrodos modificados é o recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos, que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse. Ao contrário da modificação por adsorção ou por formação de ligação covalente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica. Dependendo da aplicação pode ser escolhido um polímero eletroativo (eletrocatalise), quimicamente ativo (propriedades ligante

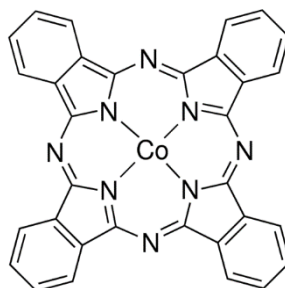
ou de troca iônica para pré-concentração), ou inerte (apenas exclusão de interferentes). Os filmes eletroativos se subdividem em duas categorias principais, dependendo de como o centro redox é imobilizado: polímeros redox, se o centro redox é parte do esqueleto polimérico; e polímeros de troca iônica se o componente redox ativo é um contra-íon de um filme poli-iônico como polivinilpiridina ou Nafion (BRITO, 1997).

1.5.1 Ftalocianina de Cobalto (II)

A ftalocianina de cobalto (CoPc) é conhecida como catalisador homogêneo e heterogêneo para uma grande variedade de reações químicas. Ela funciona como catalisador redox no qual o estado de oxidação do complexo metálico varia durante o ciclo catalítico (FERNÁNDEZ; REVIEJO; PINGARRÓN, 1995).

Na área de eletrocatalise, as ftalocianinas possuem larga aplicação na modificação de superfícies de eletrodos por apresentarem singular atividade eletrocatalítica frente a diferentes reações importantes e na determinação eletrocatalítica de muitos compostos importantes, como pesticidas, carboidratos, fenóis.

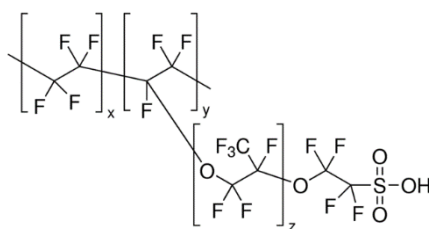
Figura 3– Estrutura molecular da Ftalocianina de Cobalto (II)



1.5.2 Nafion

O nafion é um ionômero perfluoro-sulfonatado polianiônico, que tem a capacidade de acumular cátions, e exibe permeabilidade seletiva preferencialmente pela acumulação de cátions hidrofóbicos grandes do que cátions hidrofílicos pequenos (ESPENSCHIED *et al.*, 1986).

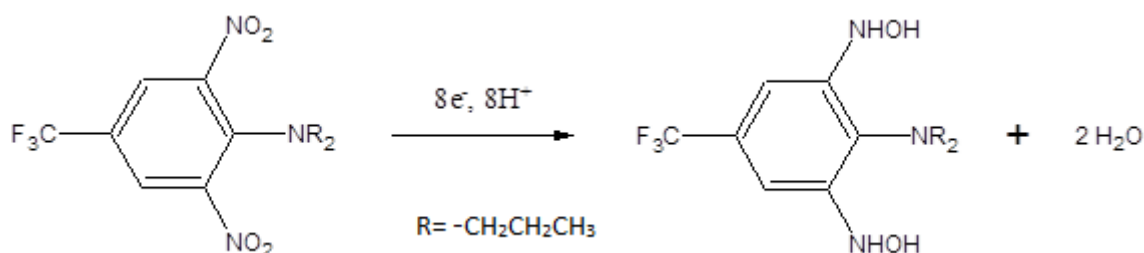
Nafion contém uma cadeia de fluorocarbonetos hidrofóbicos e grupos SO_3^- hidrofílicos que devido a sua permeabilidade seletiva tem sido amplamente utilizado como permutador de cátions e na fabricação de vários tipos de eletrodos modificados quimicamente na eletroquímica (HUA *et al.*, 2002).

Figura 4– Estrutura molecular do Nafion

1.6 Comportamento eletroquímico da Trifluralina

A estrutura molecular da trifluralina possui dois grupos nitro localizados simetricamente em relação ao grupo amino alquilado. Portanto, pode-se supor um mecanismo de redução dos grupos nitro da trifluralina, na superfície do eletrodo, Figura 5. Em ($\text{pH} < 2$) observa-se o aparecimento de um único pico catódico. Este é um resultado da forte diminuição da densidade eletrônica nos grupos nitro, devido à protonação do azoto de amino. Ambos os grupos nitro são simultaneamente reduzidos (KOTOUCEK; OPRAVILOVÁ, 1996). Foi utilizado $\text{pH} < 2$, devido aos grupos nitro serem reduzidos simultaneamente, apresentando um único pico catódico.

Figura 5– Mecanismo de redução de grupos nitro da trifluralina em meio ácido. Fonte - (KOTOUCEK; OPRAVILOVÁ, 1996).



OBJETIVOS

Estudar o comportamento eletroquímico do herbicida Trifluralina, sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado com filmes de Nafion Ftalocianina de cobalto II;

Variar a quantidade e avaliar a resposta destes modificadores, sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo;

. Avaliar os parâmetros da voltametria de onda quadrada: variação da frequência, amplitude e degrau de potencial.

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparo da solução do eletrólito de suporte (H_2SO_4)

O eletrólito de suporte utilizado nesse trabalho foi o ácido sulfúrico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Para sua preparação foi utilizado H_2SO_4 concentrado (VETEC), que foi diluído para $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (solução de estoque). A partir de diluições da solução de estoque, chegou-se à concentração de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2 Preparo da solução de estoque da Trifluralina (TRF)

A solução de estoque foi preparada a partir de um padrão analítico de Trifluralina (Riedel-de Haën® com pureza de 99,1%), dissolvendo-se 16,0 mg do herbicida em 10 mL de álcool etílico absoluto (99,8%). A partir da solução de estoque preparou a solução de trabalho diretamente na célula eletroquímica, na concentração desejada.

3.3 Preparo da solução dos modificadores

3.3.1 Preparação da solução de estoque do Nafion

A partir de uma solução padrão de Nafion 20% (ALDRICH) em álcool alifático e água com densidade de $1,02 \text{ g mL}^{-1}$, foram preparadas as seguintes soluções:

Nafion 1 %: Pipetou-se 0,25 mL da solução de estoque e diluiu para 5 mL em DMSO;

Nafion 2 %: Pipetou-se 0,5 mL da solução de estoque e diluiu para 5 mL em DMSO;

Nafion 3 %: Pipetou-se 0,15 mL da solução de estoque e diluiu para 1 mL em DMSO;

Nafion 4 %: Pipetou-se 0,20 mL da solução de estoque e diluiu para 1 mL em DMSO.

Depositou-se na superfície do eletrodo, previamente limpo, 10 μL das soluções de Nafion citadas acima.

3.3.2 Preparação da solução de estoque da Ftalocianina de Cobalto (II) (CoPc)

A solução de estoque foi preparada a partir de um padrão de Ftalocianina de Cobalto (II), ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CON}_8$) (ALDRICH com pureza de 97%), dissolvendo-se 2,5 mg do padrão em 10 mL de DMSO, obtendo-se uma concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$. Depositou-se na superfície do eletrodo previamente limpo: 5 μL desta solução.

Diluiu-se a solução de estoque, até se obter uma concentração de 5 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} , e depositou-se na superfície do eletrodo previamente limpo: 4, 5 e 8 μL destas soluções.

Preparou-se outra solução de estoque, dissolvendo-se 11,8 mg do padrão em 10 mL de isopropanol (VETEC com pureza de 99,5%), obtendo-se uma concentração de 1,18 g L⁻¹.

Depositou-se na superfície do eletrodo previamente limpo: 0,6; 1,0 e 1,4 µL das soluções de CoPc em isopropanol citadas acima.

3.4 Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas, foi uma célula de vidro, com compartimento único e com capacidade de aproximadamente 25 mL.

O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl, este eletrodo compõe-se de um fio de prata revestido por uma camada de AgCl imerso em uma solução de KCl 3 mol L⁻¹, contida em um tubo de vidro.

Foi utilizado como eletrodo auxiliar o eletrodo de fio de platina.

3.5 Equipamentos

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT-12 (Ecochemie, Utrecht, Holanda) acoplado a um computador equipado com o programa Gpes 4.9 para a aquisição de dados.

Politriz lixadeira de velocidade variável (TECLAGO), e lavadora ultrassônica L-100 (SCHUSTER).

3.6 Limpeza e modificação da superfície do eletrodo de trabalho

A limpeza da superfície do eletrodo de CV foi realizada por polimento em politriz com suspensão aquosa de alumina, granulometria 0,3 µm durante 3 minutos. Após a lavagem com água destilada, o eletrodo foi ultrassonificado de forma sequencial em etanol, água destilada e HNO₃ 0,1%, por 3 minutos em cada etapa. Após retirar o eletrodo da lavadora ultrassônica, foram realizadas 10 varreduras em voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0 a -1 V, com velocidade de varredura de 0,5 V s⁻¹, em eletrólito de suporte H₂SO₄ 0,02 mol L⁻¹ para obtenção de um melhor perfil voltamétrico. A seguir, com o auxílio de uma micropipeta, foi adicionado sobre a superfície do eletrodo previamente tratado, um determinado volume de cada modificador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência do tipo de modificador

A influência dos filmes de Nafion e Ftalocianina de Cobalto (II) (CoPc), sobre o perfil voltamétrico do eletrodo de CV, foram realizados utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ).

4.1.1 Nafion

A Figura 6 apresenta os Voltamogramas de onda quadrada obtidos para soluções com e sem TRF, utilizando eletrodo de CV sem modificação e modificado com 1,24; 2,49; 3,73 e 4,97 mg cm⁻² de Nafion, e os valores de desvio padrão, I_p e E_p estão apresentados na Tabela 3. O desvio padrão (sd), foi calculado utilizando três réplicas (n=3). De acordo com os dados da Tabela 3, observa-se que o filme de Nafion com 2,49 mg cm⁻² apresenta a maior intensidade de corrente de pico, indicando que esta é a melhor condição para fins analíticos.

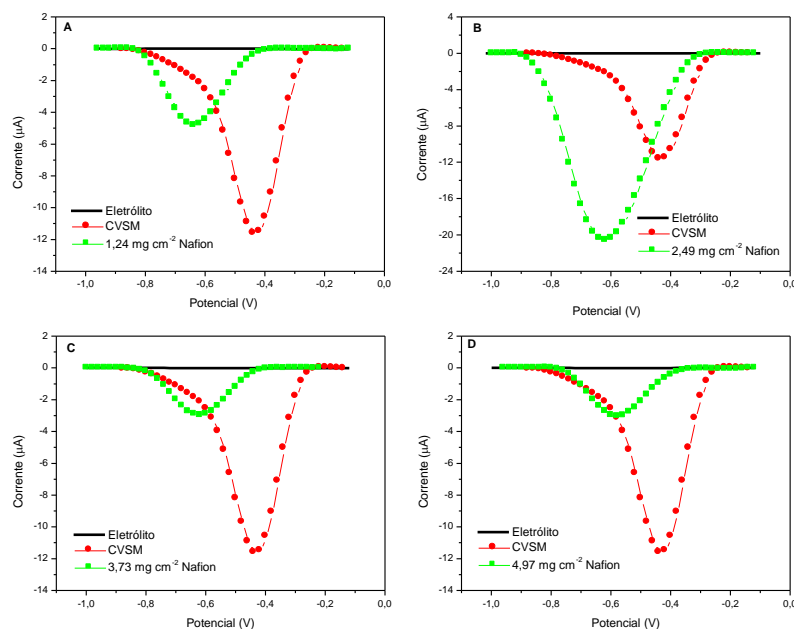
A espessura do filme de Nafion na superfície do eletrodo de CV, provavelmente dificulta a transferência de elétrons que ocorre na interface eletrodo – solução, deslocando o E_p para potenciais mais negativos, como também provoca uma diminuição na corrente de pico, devido a dificuldade que o elétron da TRF encontra para chegar à superfície do eletrodo.

Tabela 3- Valores de I_p e E_p para CVSM e modificado com Nafion.

Quantidade Nafion (mg cm ⁻²)	-E _p (V)	sd	-I _p (μA)	sd
CVSM	0,440	0	11,627	0,220
1,24 Nafion	0,639	0	4,790	0,086
2,49 Nafion	0,613	0,031	20,370	0,436
3,73 Nafion	0,619	0,020	2,926	0,081
4,97 Nafion	0,553	0,046	2,567	0,304

CVSM: Carbono vítreo sem modificação

Figura 6- Voltamogramas de onda quadrada em $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}]=111 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f=80 \text{ Hz}$, $a=25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV . CV modificado com (A) 1,24; (B) 2,49; (C) 3,73 e (D) 4,97 mg cm^{-2} de Nafion.



4.1.2 Ftalocianina de cobalto (II) - (CoPc)

A influência da quantidade de CoPc na superfície do eletrodo, foram avaliadas utilizando VOQ como método eletroquímico, utilizando CoPc preparado em dois solventes distintos, sendo DMSO e isopropanol, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4 e Figuras 7 a 13. A quantidade de CoPc que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi $8,80 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ (em isopropanol). Indicando que essa é a melhor condição para fins analíticos, pois apresentou a maior corrente de pico.

Tabela 4– Influência da quantidade de CoPc na superfície do eletrodo de CV.

Quantidade CoPc ($\mu\text{g cm}^{-2}$)	$-E_p(\text{V})$	sd	$-I_p(\mu\text{A})$	Sd
CVSM	0,593	0,012	8,664	0,196
0,31 (DMSO)	0,533	0,012	9,237	0,029
2,50 (DMSO)	0,338	0	12,340	0,345
5,00 (DMSO)	0,396	0,007	14,617	0,251
15,54 (DMSO)	0,519	0	3,358	0,263

8,80 (Isopropanol)	0,388	0	21,887	0,081
14,67 (Isopropanol)	0,350	0	8,451	0,147
20,54 (Isopropanol)	0,350	0	7,630	0,268

Figura 7- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $0,31 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.

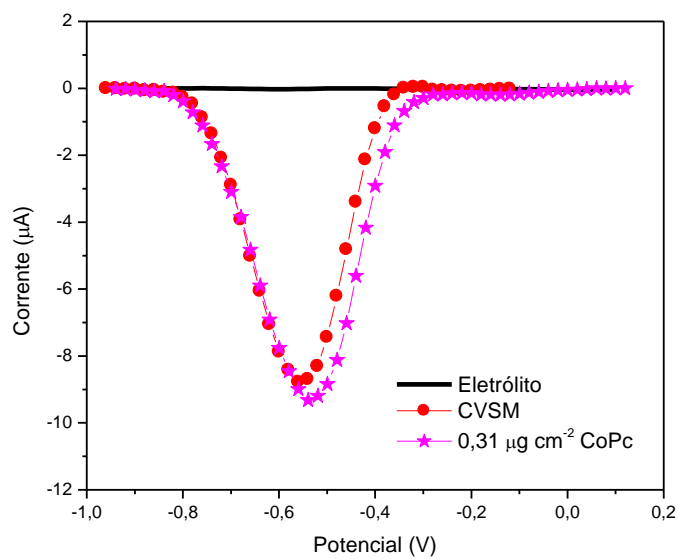


Figura 8- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $2,50 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.

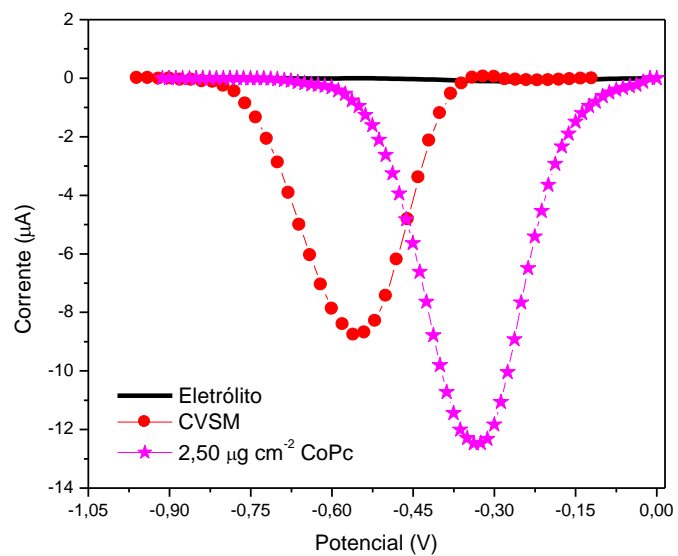


Figura 9- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.
 $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $5,00 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO..

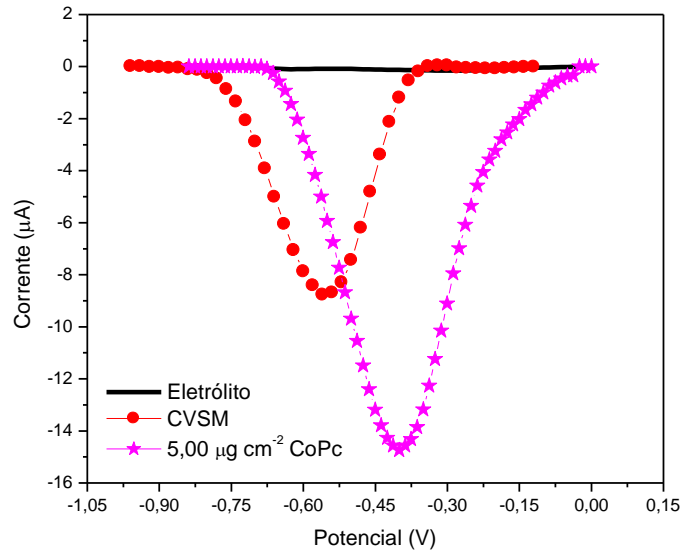


Figura 10- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.
¹. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $15,54 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em DMSO.

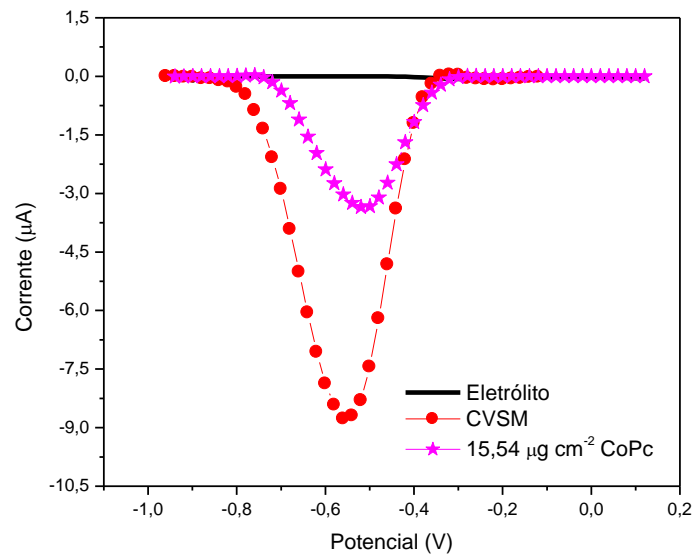


Figura 11- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $8,80 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.

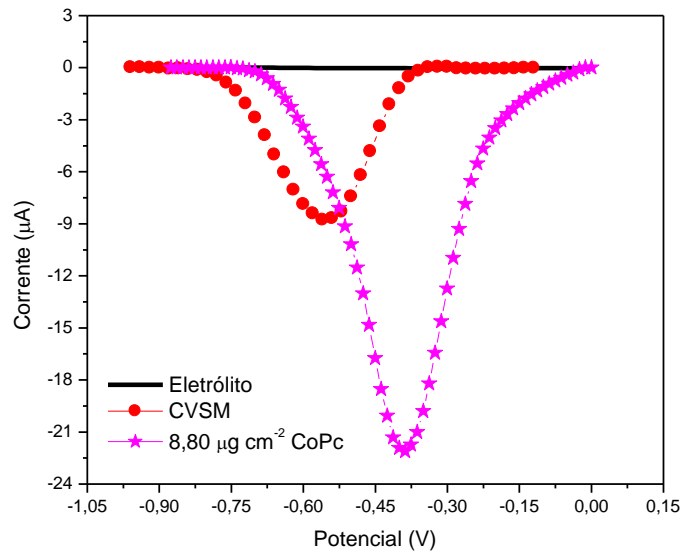


Figura 12- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $14,67 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.

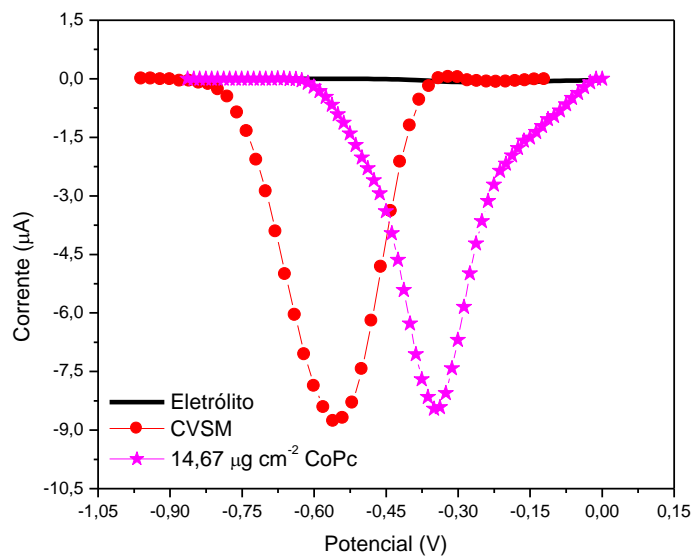
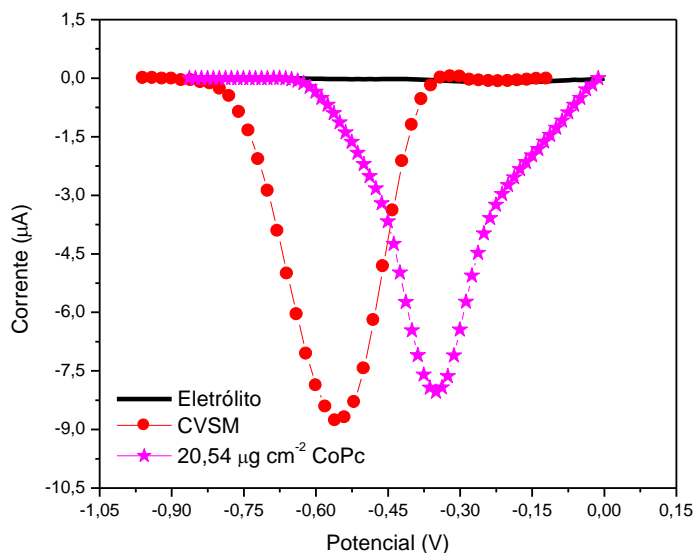


Figura 13- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV ; $20,54 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.



4.2 Influência da mistura de modificadores

4.2.1 CoPc + Nafion

A influência da quantidade da mistura de modificadores na superfície do eletrodo, foram avaliadas utilizando VOQ como método eletroquímico e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5 e Figuras 14 a 19. O modificador que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi $0,31 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + $0,62 \text{ mg cm}^{-2}$ Nafion, indicando que essa é a melhor condição para fins analíticos, pois apresentou a maior corrente de pico. Mas nenhuma destas quantidades de mistura de modificadores, apresentaram intensidade de corrente de pico maiores que o eletrodo de CV sem modificação, tornando-se inviável sua modificação com a mistura de CoPc + Nafion.

Tabela 5– Influência da quantidade de Modificador na superfície do eletrodo de CV.

Quantidade de modificador	$-E_p$ (V)	sd	$-I_p$ (μA)	Sd
CVSM	0,593	0,012	8,664	0,196
$0,31 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + $0,62 \text{ mg cm}^{-2}$ Nafion	0,546	0,012	5,246	0,125
$0,62 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + $1,24 \text{ mg cm}^{-2}$ Nafion	0,593	0,012	3,736	0,051
$0,93 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + $1,86 \text{ mg cm}^{-2}$ Nafion	0,586	0,012	2,221	0,038

15,54 $\mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + 0,25 mg cm^{-2} Nafion	0,439	0	5,099	0,771
31,09 $\mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + 0,25 mg cm^{-2} Nafion	0,559	0	4,335	0,029
46,63 $\mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc + 0,25 mg cm^{-2} Nafion	0,559	0	2,267	0,188

Figura 14- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 0,02 mol L^{-1} , $[\text{TRF}] = 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$, $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV; 0,31 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc + 0,62 mg cm^{-2} de nafion.

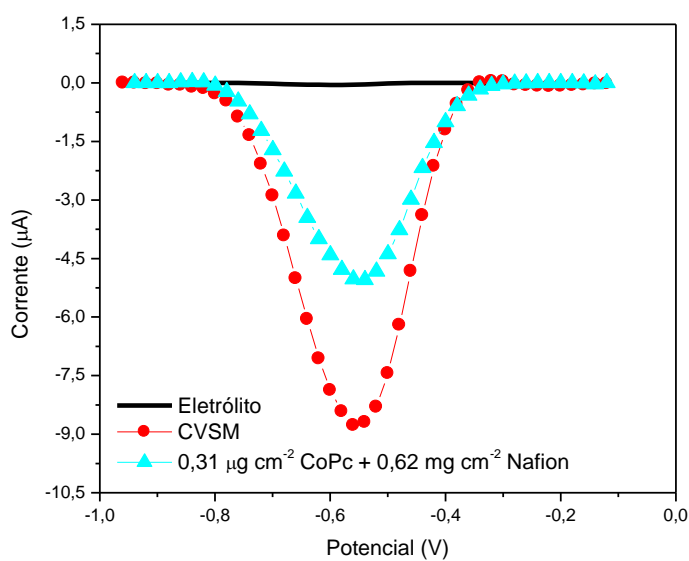


Figura 15- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 0,02 mol L^{-1} , $[\text{TRF}] = 93,57 \mu\text{mol L}^{-1}$, $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV; 0,62 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc + 1,24 mg cm^{-2} de nafion.

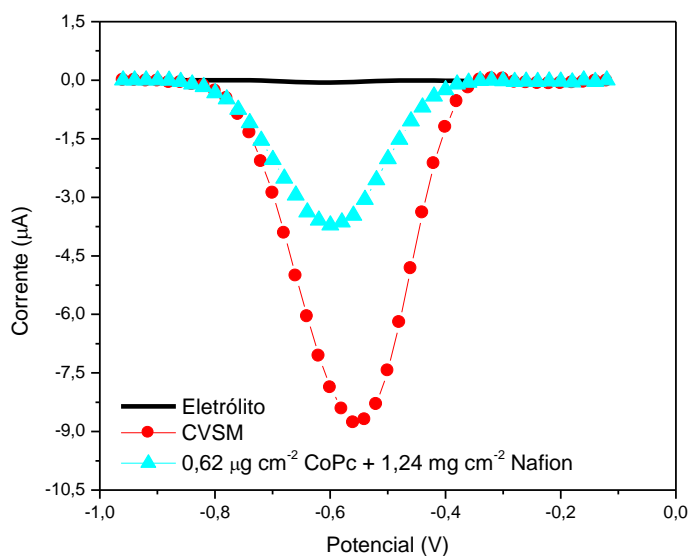


Figura 16- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $0,93 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc + $1,86 \text{ mg cm}^{-2}$ de nafion.

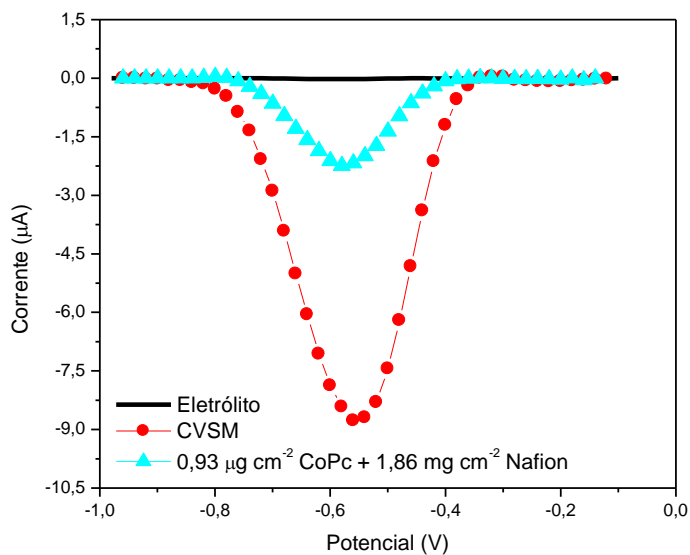


Figura 17- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $15,54 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc + $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ de nafion.

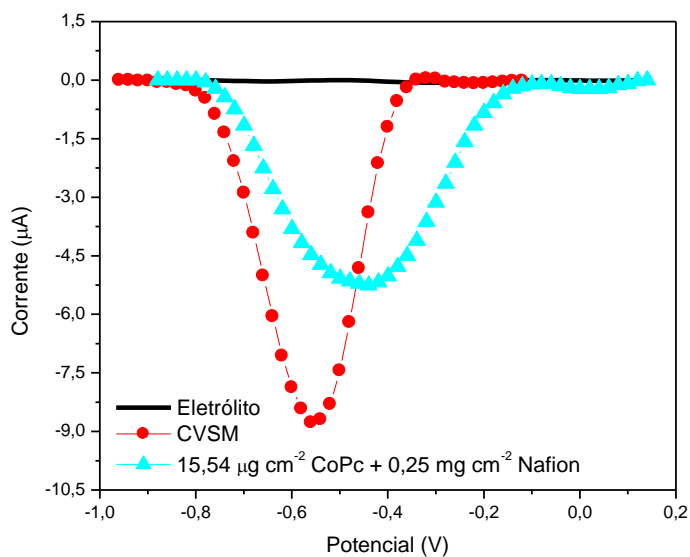


Figura 18- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $31,09 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc + $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ de nafion.

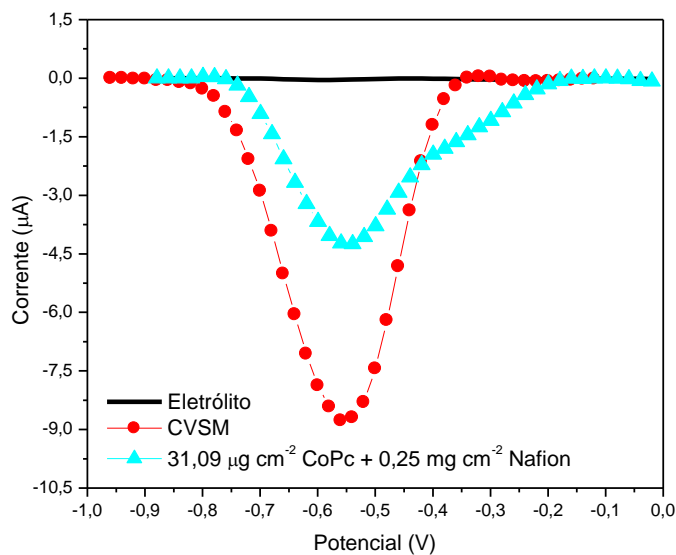
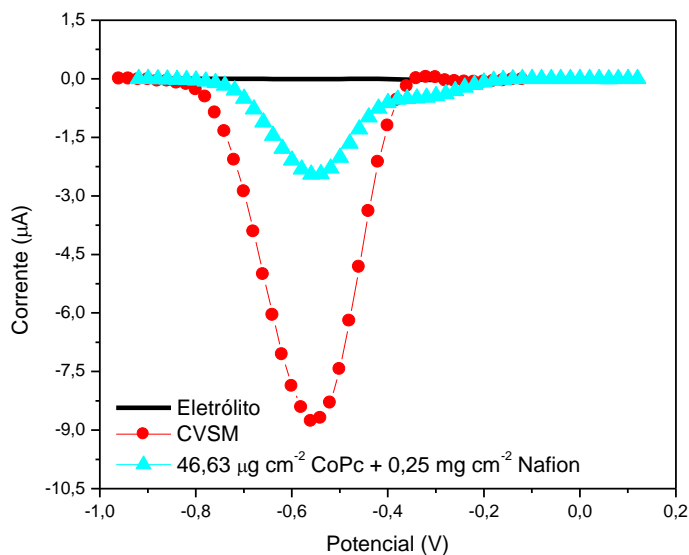


Figura 19- Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 93,57 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 80 \text{ Hz}$, $a = 25 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 20 mV ; $46,63 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc + $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ de nafion.

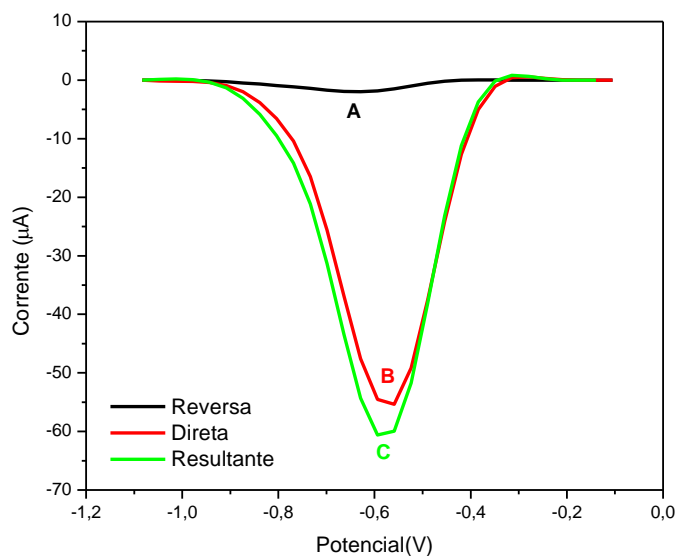


4.3 Reversibilidade

Para sistemas onde ocorram reações totalmente irreversíveis, a corrente de pico (I_p) é até cinco vezes menor que a corrente de pico obtida de um sistema reversível. O valor de I_p é

menor devido à menor contribuição proveniente da corrente inversa, com o valor da corrente resultante praticamente coincidente com o da corrente direta (SOUZA et al., 2003). A corrente de pico é dada por: $I_p = const. \cdot \omega n^2 \Delta E_s f \Delta E_p x t_0^{1/2} A^*$. A irreversibilidade do processo redox da TRF, que acontece na superfície do eletrodo, foi avaliada utilizando eletrodos de carbono vítreo sem modificação e modificado com os filmes: 2,49 mg cm⁻² de Nafion e 8,80 µg cm⁻² de CoPc em isopropanol, empregando VOQ. Estes resultados, como mostra a Figura 20, indicam que a redução da TRF ocorre de forma irreversível em superfícies do eletrodo de CV com e sem modificação.

Figura 20– VOQs para um sistema irreversível. (A) reversa, (B) direta e (C) resultante.

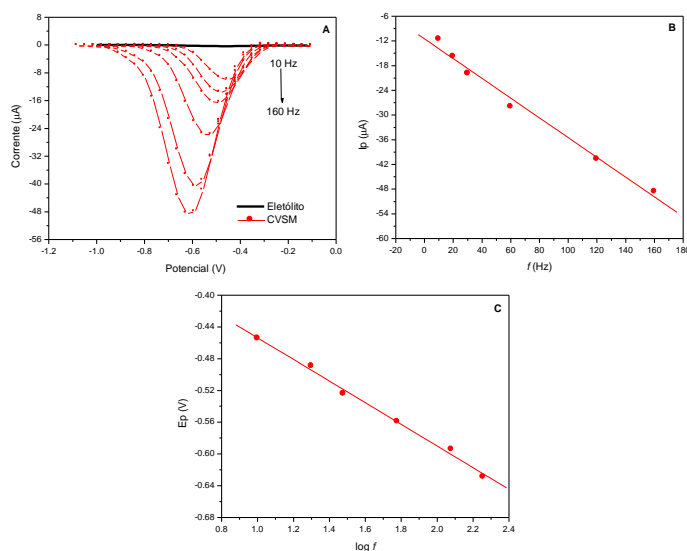


4.4 Variação da frequência (f), amplitude (a) e degrau de potencial (d)

4.4.1 CV sem modificação e modificado com 17,70 µg cm⁻² de CoPc

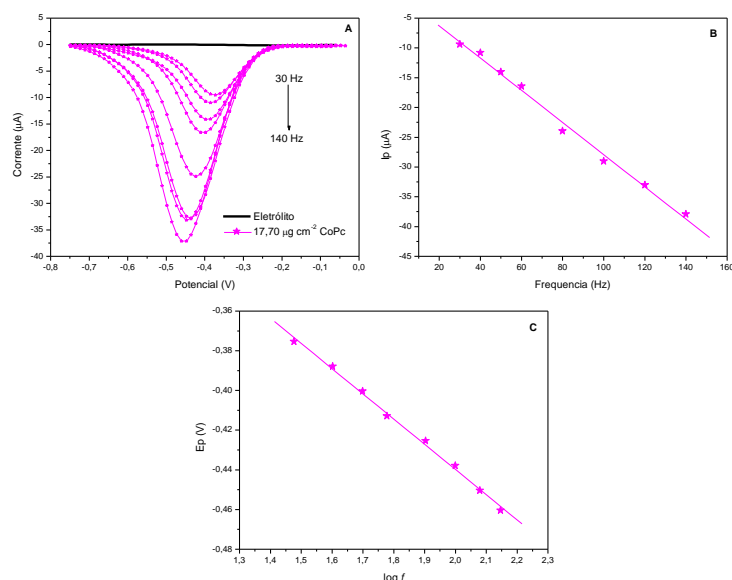
O aumento da frequência é um parâmetro utilizado para melhorar a resposta da VOQ (SOUZA et al., 2003). A Figura 21 (A) apresenta os Voltamogramas de onda quadrada obtidos utilizando eletrodo de CV sem modificação, variando a frequência de 10 a 160 Hz, onde a frequência que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi 160 Hz, indicando que esta é a melhor condição para fins analíticos, pois apresentou a maior corrente de pico.

Figura 21– A) Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 111 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 10 - 160 \text{ Hz}$, $a = 75 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 35 mV . (B) I_p vs frequência. (C) E_p vs Log da frequência; CVSM.



A Figura 22 (A) apresenta os Voltamogramas de onda quadrada obtidos utilizando eletrodo de CV modificado com $17,70 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol, variando a frequência de 30 a 140 Hz, onde a frequência que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi 140 Hz, indicando que esta é a melhor condição para fins analíticos, pois apresentou a maior intensidade na corrente de pico.

Figura 22- (A) Voltamogramas de onda quadrada em H_2SO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TRF}] = 111 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. $f = 30 - 140 \text{ Hz}$, $a = 150 \text{ mV}$ e degrau de potencial = 12 mV . (B) I_p vs frequência. (C) E_p vs Log da frequência; $17,70 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.



A corrente de pico é dada por: $I_p = \text{const.} \cdot \omega n^2 \Delta E_s f \Delta E_p x t_0^{1/2} A^*$, onde $\text{const.} \cdot \omega n^2 \Delta E_s \Delta E_p x t_0^{1/2} A^* = k_r$. As Figuras 21 (B) e 22 (B) apresentam a relação linear entre a corrente de pico (I_p) com a frequência de aplicação do pulso de potencial, ($I_p = k_r f$). De acordo com essa equação, é possível calcular o fator de proporcionalidade entre corrente de pico e frequência aplicada que ocorre na superfície do eletrodo, o que foi realizado para os eletrodos de CV sem modificação e modificado com $17,70 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc, e os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Valores do fator de proporcionalidade para CV sem e com modificação

Eletrodo	$k_r \times 10^{-3} (\text{A s})$
CVSM	239,88
CV + $17,70 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc	270,41

As Figuras 21 (C) e 22 (C) apresentam a relação linear entre o potencial de pico (E_p) e o logaritmo da frequência, com uma inclinação de $(\Delta E / \Delta \log f = -2,3RT / \omega nF)$. De acordo

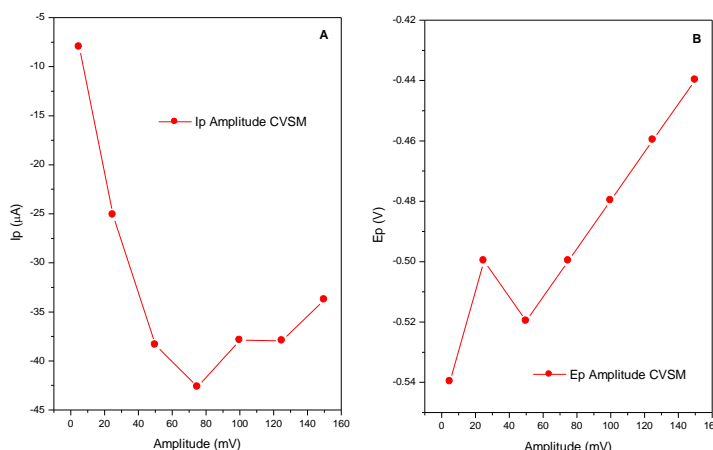
com essa equação, é possível calcular a relação αn , para os eletrodos de CV sem modificação e modificado com $17,70 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc, e os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Valores do coeficiente angular e αn para CV sem e com modificação

Eletrodo	$\Delta E/\Delta \log f$ (V)	αn
CVSM	-0,136	0,432
CV + $17,70 \mu\text{g cm}^{-2}$ CoPc	-0,127	0,465

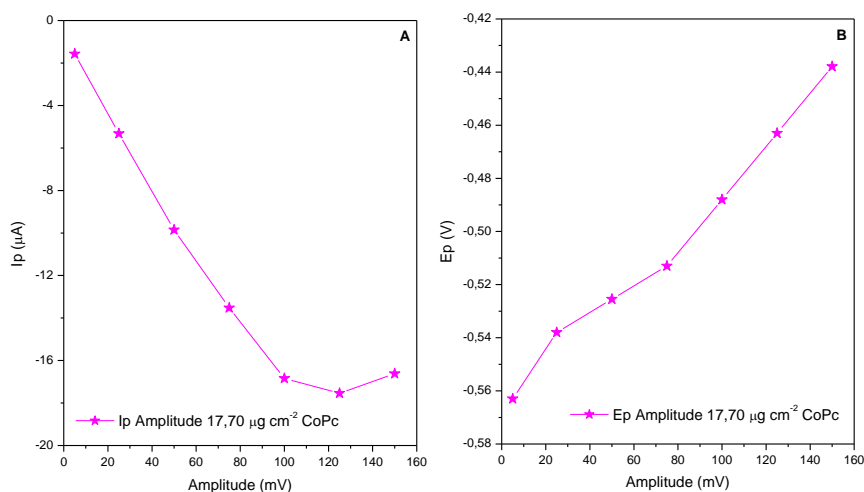
Para um processo redox totalmente irreversível o aumento da amplitude de aplicação dos pulsos de potenciais, melhora a sensibilidade analítica da VOQ, pois valores de amplitude maiores que 20 mV, a largura de meia altura ($\Delta E_{p/2}$) se mantém constante (SOUZA et al., 2003). A Figura 23 apresenta a variação da amplitude, de 5 a 150 mV, (A) I_p vs amplitude e (B) E_p vs amplitude, para CV sem modificação. A amplitude que apresentou a maior intensidade de corrente de pico, foi de 75 mV. Sendo essa a melhor condição para fins analíticos.

Figura 23- Variação da amplitude a = 5 - 150 mV, $f = 80$ Hz e degrau de potencial = 20 mV. (A) I_p vs amplitude. (B) E_p vs amplitude; CVSM.



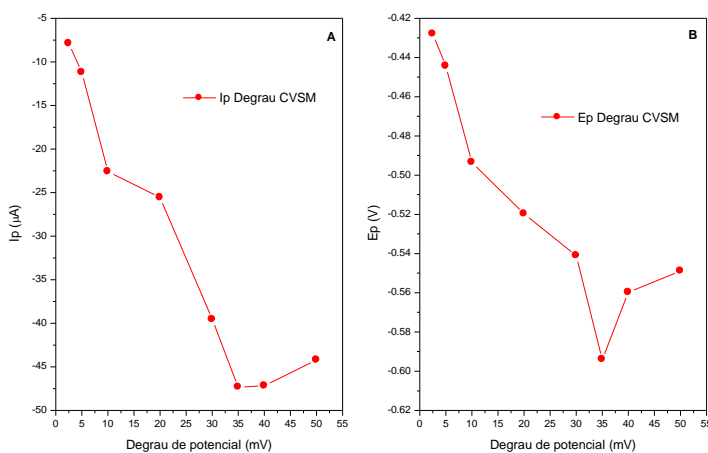
A Figura 24 apresenta a variação da amplitude, de 5 a 150 mV, (A) I_p vs amplitude e (B) E_p vs amplitude, para CV modificado com $17,70 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc. A amplitude que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi de 125 mV. Sendo essa a melhor condição para fins analíticos.

Figura 24- Variação da amplitude a = 5 - 150 mV, $f = 80$ Hz e degrau de potencial = 12 mV. (A) I_p vs amplitude. (B) E_p vs amplitude; 17,70 $\mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.



O aumento do incremento de potencial (ΔE_p) também melhora a sensibilidade analítica da VOQ, de forma semelhante ao aumento da amplitude (SOUZA et al., 2003). A Figura 25 apresenta a variação do degrau de potencial, de 2,5 a 50 mV, (A) I_p vs degrau de potencial e (B) E_p vs degrau de potencial, para CV sem modificação. O degrau de potencial que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi 35 mV. Indicando que esta é a melhor condição para fins analíticos, pois apresenta a maior intensidade na corrente de pico.

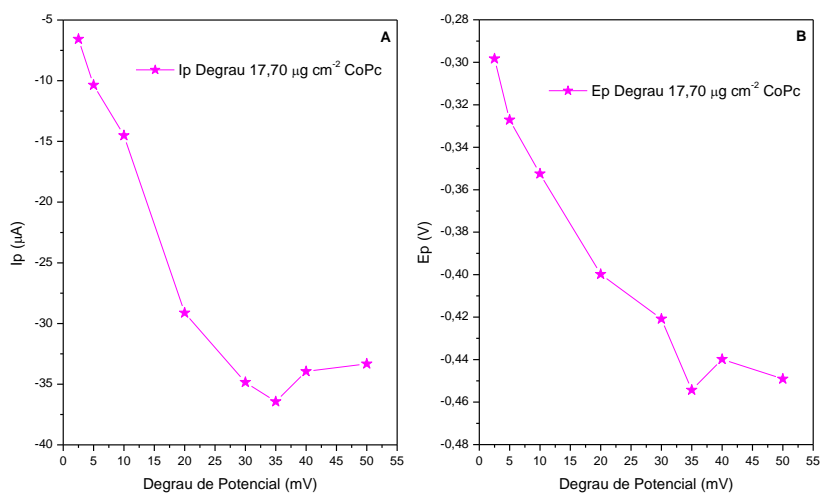
Figura 25– Variação do degrau de potencial degrau de potencial = 2,5 - 50 mV, $f = 80$ Hz e a = 75 mV. (A) I_p vs degrau de potencial. (B) E_p vs degrau de potencial; CVSM.



A Figura 26 apresenta a variação do degrau de potencial, de 2,5 a 50 mV, (A) I_p vs degrau de potencial e (B) E_p vs degrau de potencial, para CV sem modificação. O degrau de

potencial que apresentou a maior intensidade na corrente de pico, foi 35 mV. Indicando que esta é a melhor condição para fins analíticos, pois apresenta a maior intensidade na corrente de pico.

Figura 26– Variação do degrau de potencial degrau de potencial = 2,5 - 50 mV, $f = 80$ Hz e $a = 150$ mV. (A) I_p vs degrau de potencial. (B) E_p vs degrau de potencial; $17,70 \mu\text{g cm}^{-2}$ de CoPc em isopropanol.



CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o eletrodo de carbono vítreo modificado com filmes de Nafion e Ftalocianina de cobalto (II), apresentam um aumento na intensidade da corrente de pico, mostrando um melhor resultado quando comparado com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação.

A presença de CoPc na superfície do eletrodo de carbono vítreo, provoca um aumento na constante de velocidade e no coeficiente de transferência de carga, da reação que ocorre na superfície do eletrodo.

REFERÊNCIAS

- AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v.25, n. 3, p. 420-428, 2002.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RE nº 159 de 19/01/10 (DOU de 20/01/10). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 28 jan. 2016.
- ASTHON, F. M.; MONACO, T. J. *Weed Science: Principle and Practices*. Nova Iorque, John Wiley 7 Sons, 1991.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAPTISTA, G. C.; BAHIA-FILHO, O.; TREVIZAN, L. R. . **Análise de resíduos de defensivos agrícolas em matrizes agrônômicas por métodos cromatográficos**. Curso de Extensão Universitária—Piracicaba: FEALQ, 2001.
- BRANDÃO, L. Pulicidas Empregados Na Medicina De Pequenos Animais. **Rev. Bras. Parasitol.Vet**, v. 13, 2004.
- Brasil é o sexto país que mais usa pesticida no mundo**. Disponível em: <<http://economia.terra.com.br/64184f9a5b890410VgnCLD200000bbcecb0aRCRD.html>>. Acesso em: 6 nov. 2015.
- BRITO, M. F. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Quím. Nova**, v.20, n.2, p. 191-195, 1997.
- BYRD, R. A.; MARKHAM, J. K.; EMMERSON, J. L. **Developmental toxicity of dinitroaniline herbicides in rats rabbits**. *Fundam. App. Toxicol.*, v. 26, p.181, 1995.
- CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físico-químicos da água. *Química Nova*, v.23, n. 5, p. 529-537, 2000.
- COUTINHO, C. F. . et al. Carbendazim e o meio ambiente: Degradação e toxidez. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente**, v. 16, p. 63–70, jan. 2006.
- ESPENSCHIED, M. W.; CHATAK, R. A. R.; MOORE III, R. B.; PENNER, R. M.; SZENTIRMAY, M. N.; MARTIN, C. R. J. **Chem. Soc. Faraday Trans I**, v. 82, p. 1051, 1986.
- EXTOXNET – Extension Toxicology Network: **Pesticides Information Profile: Trifluralin** [online]. Disponível em: <<http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/triflura.htm>>. Acesso em: 27 jan. 2016.
- FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A. J. & PINGARRÓN, J. M. Voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram with a cobalt phthalocyanine modified carbon past electrode. **Analisis**, v. 23, p. 319, 1995.
- GROVER, R.; CESSNA, A. J.; WAITE, D.T. Volatilization losses transport in air of triazine herbicides. In *The triazine herbicides*. Amsterdam, Elsevier, 2000.

HOLLAND, P. T. Pesticides report 36. Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, v. 68, n. 5, 1 jan. 1996.

HUA, S.; WUA, K.; YIA, H.; CUIB, D. Voltammetric behavior and determination of estrogens at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. ***Analytical Chimica Acta***, v. 464, p. 209–216, 2002.

Introducción a los plaguicidas. ***Revista Panamericana de Salud Pública***, v. 2, n. 6, p. 438–438, dez. 1997.

KOTOUCEK, M.; OPRAVILOVÁ, M. Voltammetric behaviour of some nitropesticides at the Mercury drop electrode. ***Anal. Chem. Acta***, v. 329, p. 73-81, 1996.

KUSSUMI, T. A. **Desenvolvimento de método multirresíduo para determinação de pesticidas benzimidazóis, carbamatos e triazinas em milho por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem e sua certificação**. Mestrado-São Paulo: INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2007.

MARONI, M.; COLOSIO, C.; FERIOLI, A.; FAIT, A. Organochlorine pesticides. *Toxicology*, v. 143, n. 1, p. 61-75, 2000.

MELO, A. M. S.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Adsorption studies of trifluralin on chitosan and its voltammetric determination on a modified chitosan glassy carbon electrode. ***J. Braz. Chem. Soc.***, v.19, n.4, p. 704-710, 2008.

MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I. Herbicida em Alimentos: aspectos gerais, toxicológico e analíticos, p. 23-24, 1997.

MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. In: Bard, A. J. (ed) *Electroanalytical chemistry*. Dekker, New York, v. 13, p. 191, 1984.

OLIVEIRA Jr., R.S.; PIRES, N.M.; FORNAROLLI, D.A.; CHEHATA, A.N. & Andrade, O. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. Cap. 6, 2011.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIOB, R. Q. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, 2013.

PUSHPALATHA M.; BALAJI K.; BRAHMA R. S.; SRIDEVI C.; SURESH R. C. Electrochemical Reduction Behaviour of Trifluralin and Its Analysis by Differential Pulse Polarography. ***Int. J. Res. Chem. Environ***, v. 2, n. 2, p. 50-54, 2012.

RADI, A. E. Adsorptive stripping determination of trifluralin on a glassy carbon electrode. ***International Journal of Environmental Analytical Chemistry***, v. 76, n. 1, p. 61-68, 2000.

SANCHEZ, B. C.; GARCIA, V. A. I.; TADEO, J. L. Determination of residues of phenoxy acid herbicides in soil and cereals by gas chromatography-ion trap detection. ***J. Chromatogr. A.***, v. 675, n. 1-2, p. 213-218, 1994.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos Agrotóxicos. ***Biológico***, v. 73, n. 1, p. 91–92, jun. 2001.

SCHOLZ, F.; *Electroanalytical methods, Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications*, Springer Verlag: Berlin, 2010.

SEMNAKOLAIL, A. M.; DANESHGAR, P.; MOVAHEDI, A. A. M.; REZAYAT, M.; NOROUZI, P.; FARHADI, A. N. M. Sensitive determination of herbicide trifluralin on the surface of copper nanowire electrochemical sensor. **J Solid State Electrochem.**, v. 15, p. 1953–1961, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise Instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, D. DE; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

SREEDHAR, N. Y., SAMATHA, K. R., REDDY, P. R. K., REDDY, S. J. Differential pulse polarographic determination of benfluralin and trifluralin in formulations soils and grains. **Int. J. Environ. Anal. Chem**, v. 72, p. 247–255, 1998.

TADEO, J.L.; SANCHEZ-BRUNETTE, C.; GARCÍA-VALCARCEL, A.I.; PÉREZ, R.A. Determination of cereal herbicide residues in environmental samples by gás chromatography. **Journal Chromatography A** v.754 347-365p. 1996.

TOMLIN, C. (Ed.). *The pesticide manual: incorporating the agrochemicals handbook*. 10th ed. Cambridge: British Crop Protection Council, the Royal Society of Chemistry, p. 1341, 1994.

VERDES, J. A. A. et al. Plaguicidas organoclorados. **Série Vigilância**, v. 9, 1990.

WANG, J.; *Analytical Electrochemistry*, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.

WEN, X.; FEI, J.; CHEN, X.; YI, L.; GE, F.; HUANG, M. Electrochemical analysis of trifluralina using a nanostructuring electrode with multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 1015-1020, 2008.