Determinação analítica do carbaril por voltametria de onda quadrada utilizando ultra-som sobre eletrodos de diamante

Gustavo S. Garbellini* (PG), Luis Alberto Avaca (PQ) *chokito@iqsc.usp.br.

GMEME – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP.

Palavras Chave: *carbaril, sonoeletroanálise, eletrodos de diamante.*

Introdução

Os carbamatos (em particular, o carbaril) são utilizados como inseticidas e fungicidas. Seus resíduos podem ser encontrados em frutas e vegetais. A exposição aos humanos causa a inibição da enzima acetilcolinesterase, essencial para a transmissão de impulsos nervosos. Codognoto e col.[1] relataram a detecção direta do composto sobre o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) utilizando a voltametria de onda quadrada (SWV) obtendo um limite de detecção (LD) de 8,2 μg L^{-1}. Entretanto foi observado que o composto se adsorve fortemente na superfície eletródica, comprometendo a reprodutibilidade das medidas.

Neste sentido, o ultra-som tem sido empregado para minimizar os problemas de inativação do eletrodo, além de contribuir para um aumento do transporte de massa[2]. Com isso, o objetivo do trabalho é mostrar a melhora na detecção analítica do carbaril utilizando a SWV associada à radiação de ultra-som sobre o eletrodo de DDB.

Resultados e Discussão

Foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento com entrada para a ponteira do ultra-som e para os eletrodos: Ag/AgCl (referência), uma placa de platina (auxiliar) e o DDB com 8000 ppm de B (trabalho). Antes de cada curva analítica, o eletrodo de DDB recebeu um pré-tratamento de +3,0 V e -3,0 V durante 5 e 30 s, respectivamente, em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}.

Em condições previamente definidas[1] (Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a pH 6,0 com f: 300 s^{-1}, a: 50 mV e ?E_s: 2 mV), realizou-se uma otimização dos parâmetros da utilização do ultra-som em eletroanalítica, tais como a distância entre o eletrodo de trabalho e a ponteira (d: 5 mm) e a amplitude de vibração da ponteira quando imersa em solução (A: 20 %, Potência máxima: 14 W) com aplicação da radiação somente no momento das varreduras. Com isso, obtiveram-se correntes 50 % maiores que às obtidas na ausência da radiação. Em adição, foram realizadas varreduras sucessivas, em uma mesma solução, na ausência do ultra-som, sem a limpeza intermediária da superfície, observando um decaimento da corrente devido à adsorção de produtos da oxidação do carbaril. Por outro lado, medidas na presença do ultra-som apresentaram respostas sucessivas muito semelhantes (Figura 1A). Portanto o ultra-som é capaz de limpar a superfície eletródica.

Na Figura 1B são mostrados os voltamogramas de onda quadrada e a curva analítica, ambos na presença do ultra-som (LD: 2,08 μg L^{-1}), comparada a curva na ausência da radiação (LD: 2,96 μg L^{-1}). Para 9,01x10^{-6} mol L^{-1} de carbaril, as repetibilidades (n: 10) apresentaram desvios-padrão relativos (*rsd*) de 3,1 % (sem radiação) e 2,4 % (com radiação) e as porcentagens de recuperação (n: 3) foram de 98,6 ± 2,72 % (sem radiação) e de 97,8 ± 1,74 % (com radiação). Notou-se que embora a presença do ultra-som resultasse em um valor de LD levemente menor que o obtido na ausência da radiação, a capacidade do ultra-som em limpar a superfície eletródica é bastante relevante. Os valores de LD são menores quando comparados aos obtidos por Codognoto e col.[1].

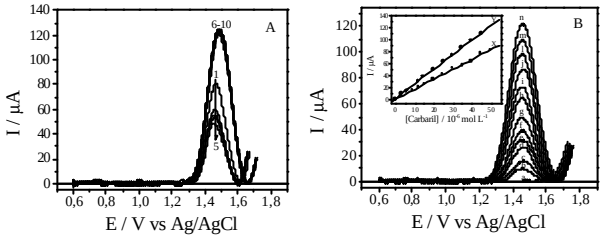

Figura 1. Voltamogramas de onda quadrada para a oxidação do carbaril: A) sucessivos na ausência (1-5) e na presença do ultra-som (6-10). B) em concentrações de 3,01 a 49,7 x 10^{-6} mol L^{-1} (b-n) na presença da radiação. Inserção em B Curvas analíticas para o composto na ausência (X) e na presença do ultra-som (Y).

Conclusões

Os efeitos de aumento do transporte de massa e de limpeza da superfície eletródica promovidos pelo ultra-som, facilitaram a construção de curvas analíticas, permitindo uma melhora na detecção do carbaril sobre o eletrodo de DDB.

Agradecimentos

CNPq (Proc. 142930/2005-9)

[1] Codognoto, L.; Tanimoto, S. T.; Pedrosa, V. A.; Suffredini, H. B.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 253.
[2] Compton, R. G.; Eklund, J. C.; Marken, F. *Electroanalysis* **1997**, *9*, 509.