

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE SUBSTÂNCIAS COMPLEXANTES UTILIZANDO ELETRODO DE COBRE

Cláudia F. B. Coutinho*, Lincoln F. M. Coutinho e Luiz H. Mazo

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 17/2/08; aceito em 23/7/08; publicado na web em 20/1/09

STUDY OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COMPLEXING COMPOUNDS USING COPPER ELECTRODE. Copper electrode can be used for determination of complexing compounds through complexation reactions between Cu(II) and the analytes. In this work some studies with three compounds were performed: glycine (precursor of glyphosate synthesis), herbicide glyphosate and aminomethylphosphonic acid (main metabolite of glyphosate). These compounds are complexing agents for Cu electrodes. Through simple experiments (cyclic voltammetry and corrosion studies) the applicability of the copper electrode as electrochemical sensor for complexing compounds in flow systems was presented.

Keywords: copper electrode; complexing compounds; electrochemical sensor.

INTRODUÇÃO

O cobre (símbolo Cu, do latim *cuprum*) é um metal de transição de configuração eletrônica [Ar] 3d¹⁰ 4s¹. Os compostos de cobre podem apresentar estados de oxidação I, II e mais raramente III, sendo que o estado de oxidação mais estável e importante do cobre é o II. O íon cúprico, Cu(II), tem configuração d⁹, e portanto, tem um elétron desemparelhado. Seus compostos são geralmente coloridos, devido às transições d-d e paramagnéticas. A maioria dos complexos de Cu(II) apresenta uma estrutura octaédrica distorcida (distorção de Jahn-Teller) e são azuis ou verdes.¹

Aplicações do cobre na eletroquímica e eletroanalítica

A química da superfície do cobre metálico é muito complexa e existem vários estudos de voltametria em diferentes faixas de pH.²⁻⁵ Numerosos grupos de pesquisa têm estudado a eletroquímica do cobre, principalmente a formação das espécies de óxidos/hidróxidos de cobre, as quais são importantes no efeito eletrocatalítico deste metal em meio fortemente alcalino.^{4,6-8}

Nas décadas de 80 e 90 foram publicados vários trabalhos os quais utilizavam o eletrodo de cobre, e também suas ligas, para a determinação de compostos alifáticos polares (como aminas),^{9,10} carboidratos,^{11,12} álcoois⁹ e aminoácidos.¹³ Em meio fortemente alcalino (pH >13), o cobre pode catalisar a reação de oxidação destes compostos por meio da formação da espécie de Cu(III), que atua como um mediador redox entre o analito e o eletrodo.¹⁴ A aplicação de potencial constante (amperometria dc) em sistemas de fluxo (FIA), eletroforese capilar ou HPLC) utilizando metais não-nobres, como o cobre, para a determinação de compostos alifáticos polares não causa o envenenamento da superfície do eletrodo, ao contrário do que ocorre com a utilização de metais nobres, como o ouro, onde se faz necessária a aplicação de pulsos de potenciais como forma de limpeza do eletrodo – tal técnica chama-se detecção amperométrica pulsada (*Pulsed Amperometric Detection - PAD*).¹⁴

Além da sua utilização na determinação de compostos alifáticos polares por meio da oxidação dos mesmos, o eletrodo de cobre também pode ser utilizado em determinações de substâncias com-

plexantes em condições nas quais tais analitos não sofram qualquer processo redox.¹⁵⁻¹⁸ A literatura traz alguns trabalhos, principalmente na determinação de aminoácidos,¹⁹⁻²² onde este eletrodo, quando usado em meios tamponantes como fosfato e carbonato, possibilita a análise de tais substâncias. Atualmente, o eletrodo de cobre é muito utilizado, tanto na forma de ligas metálicas (que aumentam o seu poder catalítico)^{21,22} quanto na forma de eletrodos modificados com óxidos metálicos,^{23,24} no entanto, a sua utilidade em determinações de compostos complexantes ainda não é muito difundida, tendo poucos trabalhos recentes publicados nesta área.²³⁻²⁶

Princípios do uso analítico do cobre na determinação de compostos complexantes

Quando o eletrodo de cobre é polarizado em potencial positivo, um filme de óxido de cobre é formado na sua superfície. Na presença de compostos formadores de complexos estáveis com Cu(II), a solubilidade desta camada de óxido é aumentada.²⁷ Este fenômeno é observado em soluções tampão, como fosfato e carbonato, e também em solução de NaOH.^{28,29} A presença de tais substâncias complexantes gera uma dissolução da camada do óxido de cobre na superfície do eletrodo, resultando num deslocamento da reação de formação de óxido para o lado dos produtos (princípio de Le Chatelier) provocando, assim, um aumento na corrente do eletrodo proporcional à quantidade de óxido de cobre dissolvido. Sabe-se também que o eletrodo de cobre só responde à presença de substâncias complexantes em meio com pH < 6,0 e que depende fortemente do tipo do eletrólito suporte.^{9,13,17,20}

A alta permeabilidade da camada de óxido formada em tampão fosfato torna possível a complexação entre Cu(II) e os ligantes. Kok e colaboradores¹⁶ observaram que a formação de complexos entre Cu(II) e aminoácidos, a partir da dissolução do óxido de cobre, era mais rápida em tampão fosfato e carbonato quando comparada ao tampão borato. Uma possível causa desta diferença entre as soluções tampão pode estar associada à estrutura do óxido formada sobre a superfície do eletrodo – onde íons Cu(II) formados pela reação no eletrodo podem difundir pela camada de óxidos facilitando a complexação – assim, o grau de permeabilidade da camada de óxidos determinaria a velocidade da cinética da reação de dissolução do eletrodo. Outro estudo⁵ mostrou que a camada de óxido formada em tampão fosfato e em tampão carbo-

*e-mail: claudiabreda@yahoo.com.br

nato continha traços de fósforo e carbono, respectivamente; entretanto, nenhum traço de boro foi encontrado na camada de óxidos formada em tampão borato. Desta forma, a alta permeabilidade dos óxidos formados em tampão fosfato e tampão carbonato, quando comparada ao tampão borato, pode ser relacionada à incorporação de fosfato de cobre e carbonato de cobre, respectivamente, na camada de óxido. A sensibilidade do eletrodo de cobre para substâncias complexantes é mais alta em tampões fosfato e carbonato quando comparada à sensibilidade obtida em tampão borato.

A magnitude da resposta eletroquímica do eletrodo de cobre, na presença de substâncias complexantes, depende de um número de parâmetros:⁹ termodinâmico - estabilidade do complexo formado entre Cu(II) e a substância complexante; cinéticos - velocidade de formação e dissolução da camada de óxidos; velocidade de transporte da substância complexante em solução; velocidade de transporte da substância complexante e do Cu(II) na camada porosa do filme de óxidos.

O objetivo deste trabalho é difundir e apresentar a potencialidade do eletrodo de cobre na determinação de substâncias complexantes importantes, como herbicidas e seus produtos de degradação. Neste trabalho são apresentados vários estudos, tais como voltametria cíclica, estudos sobre dissolução do cobre (espectrometria de absorção atômica-AA e microscopia eletrônica de varredura-MEV) e espectrofotometria UV dos complexos de Cu(II), além de uma aplicação analítica utilizando cromatografia líquida com detecção eletroquímica, todas utilizando o eletrodo de cobre com três substâncias complexantes diferentes: glicina (molécula precursora do glifosato), [(N-fosfonometil)glicina] (herbicida glifosato) e o ácido aminometilfosfônico (produto de degradação do glifosato). A Figura 1 apresenta suas estruturas químicas.

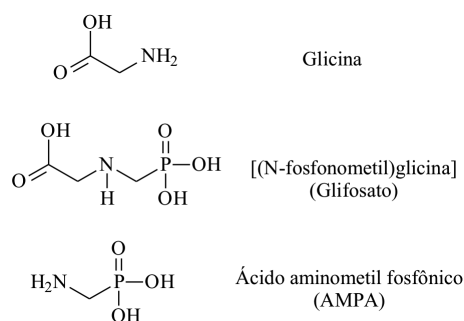


Figura 1. Fórmula estrutural da glicina, do glifosato e do ácido aminometilfosfônico

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Utilizou-se fosfato de sódio dibásico dodecaidratado (99,7%) da J. T. Baker, [(N-fosfonometil)-glicina]-glifosato (97%) proveniente da Milenia Agrociências, glicina (100%) da Mallinckrodt, ácido aminometilfosfônico - AMPA (99,9%) proveniente da Fluka e placa de cobre (99,9%) da Merck. Todas as soluções foram preparadas com água purificada no sistema Milli-Q (Millipore Co., Estados Unidos). Soluções estoque dos complexantes (glicina, glifosato e AMPA) foram preparadas na concentração de 0,05 mol L⁻¹. Nos experimentos de voltametria cíclica e de corrosão de placas de cobre utilizou-se tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,5) em temperatura ambiente.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT30 (Eco Chemie, Holanda). Como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar utilizou-se, respectivamente, um microeletrodo de cobre de 60 µm de diâmetro, Ag/AgCl saturado e um fio de platina,

ambos confeccionados no próprio laboratório. Antes de iniciar os experimentos o eletrodo de trabalho foi polido (lixas 2000 e 4000) e lavado com água destilada. A velocidade de varredura utilizada nos ciclos voltamétricos foi 0,1 V s⁻¹.

Para avaliar a corrosão do cobre na presença das substâncias complexantes, placas de cobre de 1 cm² ficaram imersas em 10 mL de uma solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,5) na ausência (solução controle) e na presença de glifosato 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ (solução 1), de AMPA 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ (solução 2) e de glicina 4 x 10⁻³ mol L⁻¹ (solução 3). Estas placas ficaram imersas por 4 dias e, em seguida, foram limpas com água e tiveram suas superfícies analisadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura MEV - LEO, modelo 440 (Leica-Zeiss, Alemanha).

Os espectros de absorção dos complexos formados na dissolução das placas de cobre foram analisados em um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2010 (Hitachi, Japão) na faixa de 400 a 1000 nm e a determinação de cobre em solução foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica Hitachi, modelo Z-8100 (Hitachi, Japão), em comprimento de onda de 324,8 nm, sendo que as amostras foram diluídas de modo que suas concentrações estivessem dentro da faixa de calibração do equipamento (0 a 8 mg L⁻¹ de Cu).

Os diagramas de distribuição das espécies de glicina, glifosato e AMPA foram obtidos por meio do programa CurTiPot, disponível na internet.³⁰ Os valores das constantes de estabilidade dos complexos de Cu(II) formados com glicina, glifosato e AMPA foram obtidos em trabalhos publicados na literatura.^{31,32}

O sistema de cromatografia líquida utilizado consistiu de uma bomba modelo LC-10AD (Shimadzu, Japão) um injetor com alça de amostragem de 20 µL (Rheodyne, Estados Unidos). A coluna utilizada foi uma SAX (250 mm x 4,6 mm, 5 µm) (Agilent, Estados Unidos). A fase móvel utilizada foi 0,05 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 6,5). A fase móvel foi filtrada e desaerada com hélio. O fluxo utilizado foi de 1 mL min⁻¹, a temperatura da coluna foi mantida a 24 °C.

O sistema de detecção foi composto por um amplificador de corrente modelo SR570 (Stanford Research System, Estados Unidos), um potenciostato PGSTAT30 Autolab (Eco Chemie, Holanda) e uma placa multifuncional PCI-6014B (National Instruments, Estados Unidos). Neste sistema, a aplicação do potencial foi realizada pelo potenciostato (controlado pelo software GPES 4.9), enquanto que a aquisição do sinal foi obtida por meio do conversor analógico-digital da placa PCI-6014B conectado à saída do amplificador SR570, responsável pela amplificação da corrente que circula pelo eletrodo de trabalho e filtração do ruído. O registro eletrônico do sinal foi realizado por meio do software programado em LabVIEW.¹⁴ Nos experimentos foi utilizado um computador Pentium 4 1,4 GHz rodando LabVIEW 7.1 (National Instrument, Estados Unidos) em uma plataforma Windows XP.

Utilizou-se uma célula eletroquímica para três eletrodos, confeccionada no próprio laboratório, com um eletrodo de cobre (3 mm de diâmetro) como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência e o corpo da célula de aço-inox como eletrodo auxiliar. A célula eletroquímica foi colocada em uma gaiola de Faraday para minimizar a interferência do ruído elétrico. Antes dos experimentos, o eletrodo foi polido em lixa, mergulhado em ácido nítrico diluído e limpo com água. Na detecção coulométrica, o potencial do eletrodo foi mantido constante em 0,3 V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo voltamétrico do comportamento eletroquímico da glicina, glifosato e AMPA utilizando microeletrodo de cobre

Em estudo anterior,²⁴ as condições experimentais para a determinação de substâncias complexantes foram otimizadas estabelecendo o

tampão fosfato com pH entre 6,5 e 7,5 como eletrólito de suporte ideal. A Figura 2a-c apresenta os voltamogramas cíclicos do microeletrodo de cobre em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) obtidos na presença de glicina, glifosato e AMPA, respectivamente. Na ausência dos compostos (linhas pontilhadas), foi observada a formação do filme de óxidos entre $-0,132$ e $0,120 \text{ V}$ e posterior estabilização da corrente até $0,700 \text{ V}$, enquanto na varredura negativa, o pico em $-0,150 \text{ V}$ foi

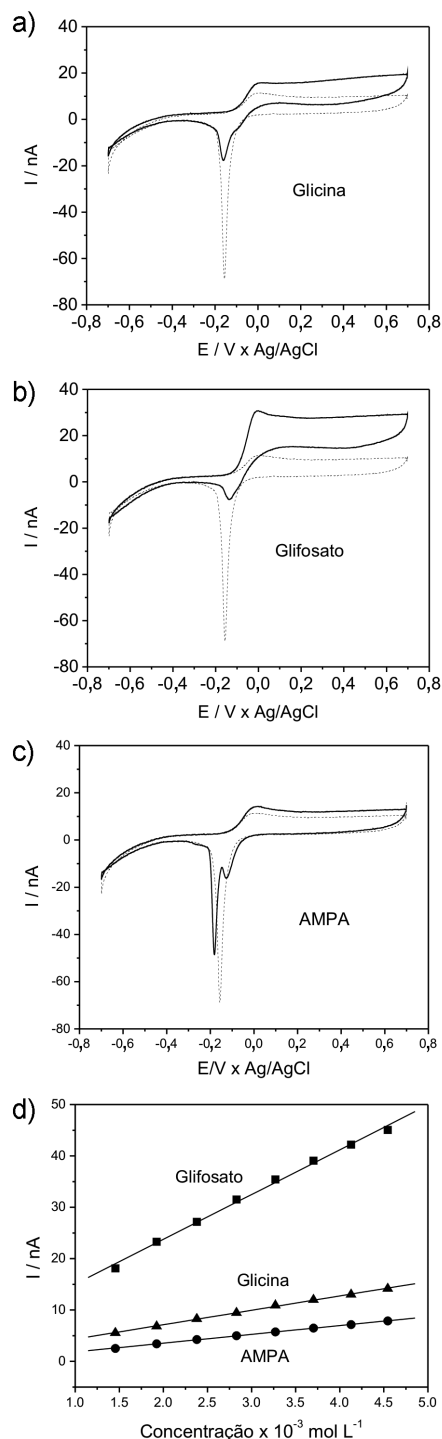


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do microeletrodo de cobre em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) na ausência (linha pontilhada) e na presença (linha cheia) de: (a) glicina $1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (b) glifosato $1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (c) AMPA $1,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. (d) Comparação da linearidade das curvas de adição de padrão, obtidas para glicina, glifosato e AMPA

atribuído à redução do óxido na superfície.

Comparando os voltamogramas obtidos na presença de glicina, glifosato e AMPA (linhas cheias) com os voltamogramas obtidos somente em eletrólito de suporte (linhas pontilhadas), pode-se observar um nítido aumento da corrente na região anódica do perfil voltamétrico. Este aumento da corrente provocado pela presença das substâncias, como já comentado, foi devido ao deslocamento do equilíbrio da reação de formação de óxido de cobre no sentido dos produtos. Na varredura positiva, ocorreu um aumento da corrente anódica na região de formação de óxidos na faixa de $-0,150$ a $0,700 \text{ V}$, tendo cada substância apresentado uma maior ou menor interação com o eletrodo de cobre. Na varredura negativa, observou-se um deslocamento do potencial e uma diminuição da corrente de redução dos óxidos. Estas variações no comportamento catódico foram associadas à solubilização parcial do óxido de cobre presente na superfície do eletrodo, resultando a formação dos complexos de Cu(II) . A Figura 2d apresenta as curvas de adição de padrão obtidas para a glicina, glifosato e AMPA. Pode-se observar que o aumento de corrente foi linear com o aumento da concentração, e que quanto maior o poder complexante do composto, mais sensível será a resposta eletroquímica.¹⁷ Para um mesmo valor de concentração, a ordem de interação obtida foi glifosato > glicina > AMPA.

A Figura 1S (material suplementar) apresenta os diagramas de distribuição de espécies ligantes para glicina, glifosato e AMPA enquanto a Tabela 1 apresenta os valores das constantes de estabilidade de alguns complexos de Cu(II) formados com estas substâncias.

Analisando os diagramas de distribuição de espécies em pH 6,5, nota-se que para a glicina (Figura 1Sa) aproximadamente 99,95% de suas espécies estão na forma de HL (onde L é o ligante), para o glifosato (Figura 1Sb) existem duas espécies H_2L^- (13,4%) e HL^{2-} (86,6%) e para o AMPA (Figura 1Sc) existem 9,1% de H_2L^- e 90,9% de HL^- . Assim, no valor de pH 6,5 a maioria das espécies para todas as substâncias está na forma HL^x (onde x é uma carga qualquer) e, deste modo, a grande maioria dos complexos de Cu(II) formados teria a forma CuHL^x . Por meio da Tabela 1, verifica-se que os valores das constantes de estabilidade dos complexos CuHL formados com glicina, glifosato e AMPA são: 10,62; 17,54 e 2,6, respectivamente. Estes valores de constantes mostraram que a força do ligante segue a ordem glifosato > glicina > AMPA.

Analisando as estruturas dos três compostos (Figura 1), pode-se verificar que, enquanto o glifosato apresenta três grupos funcionais capazes de coordenar (grupo amino, carboxilato e fosfonato) a glicina e o AMPA possuem apenas dois (grupos amino e carboxilato e amino e fosfonato, respectivamente), razão esta que explica o maior poder complexante do glifosato entre estas três substâncias,^{33,34} tal como observado nos experimentos de voltametria cíclica.

Tabela 1. Constantes de estabilidade de alguns complexos de Cu(II) formados com glicina, glifosato e AMPA

Complexos de Cu(II)	Glicina ³¹	Glifosato ³²	AMPA ³²
	log K		
CuL	8,4	12,7	8,1
CuHL	10,6	17,5	2,6
CuL_2	16,9	18,1	14,7

L= ligante totalmente desprotonado; cargas não levadas em consideração.

Estudo da dissolução de cobre metálico

A presença de substâncias capazes de formar complexos estáveis com cátions metálicos pode afetar consideravelmente a dissolução e

passivação da superfície do cobre. A ocorrência de formação de um precipitado é uma evidência de dissolução metálica e subsequente reação com o eletrólito, originando uma nova fase. Isto geralmente confere uma barreira difusional adicional e, desta forma, inibe a dissolução total do metal. Entretanto, se ocorrer formação de complexos solúveis observa-se um aumento da velocidade de oxidação do metal e conseqüente dissolução metálica.²⁷

Em publicação anterior³⁰ mostrou-se a interação de glifosato com placas de cobre em meio de tampão fosfato, e observou-se que este herbicida dissolveu a placa metálica. Assim, foi realizado um experimento semelhante com o objetivo de comparar a dissolução causada pelo glifosato com a dissolução do cobre promovida pela glicina e pelo AMPA. Para tanto, foram realizados alguns experimentos onde placas de cobre ficaram imersas por 4 dias em solução tampão fosfato, na ausência (solução controle) e na presença de glicina, glifosato e AMPA. Este experimento foi monitorado diariamente para avaliar a evolução do mesmo.

A Figura 2S (material suplementar) apresenta as micrografias obtidas das placas de cobre após os 4 dias de imersão. Para a placa imersa somente em tampão fosfato foram obtidos resultados semelhantes ao relatado em trabalho anterior,³⁰ a superfície da placa foi coberta por um filme azul de fosfato de cobre (figura não mostrada). Já para as placas imersas nas soluções de glifosato, glicina e AMPA, houve o aparecimento gradual da coloração azul nas soluções, indicando a dissolução das placas e formação de complexos de Cu(II).

A Figura 2Sa apresenta a micrografia da superfície de uma placa de cobre recém-polida. Comparando esta imagem com a obtida de uma placa de cobre após a imersão em uma solução de glifosato 4×10^{-3} mol L⁻¹ (Figura 2Sc) notou-se que o glifosato provocou uma corrosão acentuada da superfície do cobre, como já relatado.³⁰ Na presença de uma solução de glicina 4×10^{-3} mol L⁻¹ (Figura 2Sb), a placa de cobre também apresentou corrosão, no entanto, em menor grau, quando comparada àquela com o glifosato. Para a placa imersa na solução de AMPA 4×10^{-3} mol L⁻¹, verificou-se inicialmente o surgimento da cor azul em solução com posterior aparecimento do filme de fosfato de cobre em aproximadamente 80% da placa, sendo que no restante se observou uma pequena corrosão, como apresentado na Figura 2Sd.

Como resultado da dissolução das placas de cobre ocorreu a formação de complexos de Cu(II) solúveis, assim, para complementar o estudo de dissolução do cobre, foram analisadas as concentrações de Cu(II) encontradas nas diferentes soluções, por meio de medidas de espectrofotometria de absorção atômica (Tabela 2). Comparando a concentração de Cu(II) encontrada na solução controle (só tampão fosfato) com as das soluções contendo os ligantes, ficou evidente a dissolução provocada por estas substâncias, onde as soluções contendo glifosato, glicina e AMPA apresentaram, respectivamente, 35, 25 e 5 vezes mais Cu(II) que na solução controle.

Quando a placa de cobre ficou imersa na solução de tampão fosfato, o Cu(II) poderia formar um complexo aquoso ou um filme de

Tabela 2. Concentrações de Cu(II) em solução e comprimento de onda máximo dos complexos formados após a dissolução das placas de cobre

	Tampão fosfato	Tampão fosfato + glifosato	Tampão fosfato + glicina	Tampão fosfato + AMPA
[Cu(II)]/mg L ⁻¹	2	71,3	51,3	10
$\lambda_{\text{máx}}$ do complexo de Cu(II)/nm	---	736	653	729

Concentração de tampão fosfato=0,1 mol L⁻¹ (pH 6,5); concentração de glifosato, glicina e AMPA= 4×10^{-3} mol L⁻¹

fosfato de cobre sobre a superfície. Pelo fato da placa de cobre ter sido coberta por um filme azul, pode-se afirmar que houve uma corrosão da placa com subsequente formação do filme de fosfato de cobre.^{28,29} Para as placas de cobre imersas em solução tampão na presença de glicina e glifosato, além das possibilidades acima, poderia ocorrer a formação dos complexos de Cu(II) com estes compostos. Mesmo com a concentração do tampão fosfato sendo 25 vezes maior que a concentração destes ligantes, após 4 dias de imersão, não houve a formação do filme de fosfato de cobre, mas sim dissolução da placa. Como a quantidade de Cu(II) presente nestas soluções foi muito maior que na solução controle, ficou evidente que a reação mais favorável foi dissolução da placa de cobre para a formação dos complexos com estes ligantes (produto mais estável). Já no caso da placa de cobre imersa na solução tampão contendo AMPA, ocorreu uma competição entre a reação de formação do filme de fosfato de cobre e a reação de formação do complexo AMPA-Cu(II), uma vez que houve tanto a formação do filme quanto a dissolução da placa - a solução de AMPA apresenta 5 vezes mais Cu(II) que a solução do controle. Na avaliação diária do experimento, observou-se primeiro a dissolução da placa de cobre e depois a formação do filme sobre a superfície, ou seja, o AMPA inicialmente interagiu com a placa de cobre dissolvendo o máximo de cobre possível e depois o cobre excedente reagiu com o fosfato formando o filme. Em um experimento anterior³⁵ observou-se que, após 14 dias de imersão de uma placa de cobre em solução contendo glifosato, inicialmente houve uma grande corrosão da placa para a formação do complexo entre Cu(II) e glifosato, sendo que após alguns dias, quando não havia mais glifosato livre para corroer a placa, iniciou-se a formação do filme de fosfato de cobre sobre a toda a superfície do cobre.

Os espectros dos complexos de Cu(II) formados em solução são apresentados na Figura 3. Os complexos de Cu(II) obtidos apresentaram $\lambda_{\text{máx}}$ diferentes (Tabela 2) e também foi observada uma diferença na intensidade da absorbância destes complexos, sendo que o complexo de Cu(II) com glifosato apresentou uma intensidade muito maior quando comparado à glicina e AMPA, ratificando o que foi discutido anteriormente.

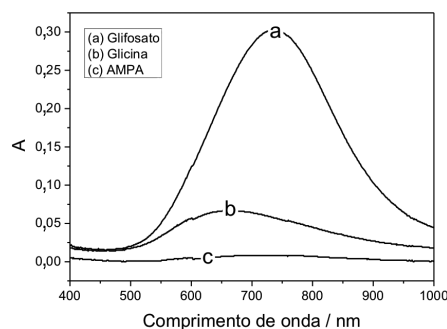


Figura 3. Espectro na região do visível dos complexos de Cu(II) formados durante a dissolução das placas de cobre

Detecção eletroquímica de glicina, glifosato e AMPA acoplada à cromatografia líquida

O desenvolvimento de uma metodologia de análise cromatográfica direta (sem derivatização) de compostos de interesse ambiental ou farmacêutico é de extrema importância na química analítica, pois resulta em análises mais rápidas e também mais econômicas.³⁶ A detecção eletroquímica em sistemas em fluxo, como FIA, cromatografia líquida ou eletroforese capilar, é uma alternativa aos detectores tradicionais (UV, fluorescência e espectrometria de massa). O eletrodo de cobre, como discutido anteriormente, é altamente sensível na

determinação de substâncias complexantes, porém, não apresenta boa seletividade, ou seja, em uma solução contendo, por exemplo, aminoácidos e glifosato, o eletrodo fornecerá uma somatória das respostas eletroquímicas destes compostos. Desta forma, quando o objetivo é analisar apenas um composto em uma matriz complexa, devem-se separar os interferentes do composto de interesse, utilizando uma coluna cromatográfica adequada.

A detecção eletroquímica em fluxo de substâncias complexantes pode ser realizada com a aplicação de potencial constante, denominada amperometria dc. Neste trabalho, utilizou-se a detecção coulométrica (detecção amperométrica com integração da corrente). No valor de potencial escolhido (0,300 V) ocorre a formação dos óxidos de cobre, deste modo, quando uma substância complexante passa pela superfície do eletrodo, há uma interação entre o ligante e a camada de óxido, dissolvendo-a e assim deslocando o equilíbrio da reação, aumentando a corrente do eletrodo, o que gera o sinal analítico. A Figura 4 apresenta um cromatograma de uma mistura contendo concentrações iguais ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de glicina, AMPA e glifosato. Pode ser visto ainda que os três ligantes apresentaram diferentes intensidades de respostas sobre o eletrodo de cobre: glifosato > glicina > AMPA (como discutido nos experimentos de voltametria cíclica).

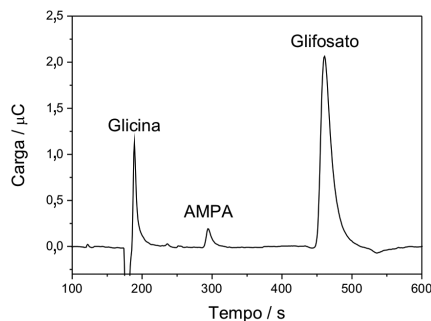


Figura 4. Determinação de glicina ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), AMPA ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e glifosato ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) utilizando detecção eletroquímica com eletrodo de cobre. Fase móvel = $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 6,5), fluxo 1 mL/min , volume de injeção $20 \mu\text{L}$, potencial aplicado = $0,300 \text{ V}$

A literatura apresenta alguns trabalhos sobre o desenvolvimento de metodologia de análise de aminoácidos utilizando eletrodo de cobre e cromatografia líquida, entretanto, para o glifosato, existem poucos trabalhos. Recentemente, foram relatados estudos sobre a determinação de glifosato em águas naturais³⁷ e, também, estudos físico-químicos do comportamento de herbicida sobre o eletrodo de cobre.³⁸

Em trabalhos anteriores,^{24,25} um microeletrodo de cobre foi utilizado como detector em cromatografia líquida para a determinação direta de glifosato em suco de frutas, onde se obteve um limite de detecção de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Atualmente, o objetivo tem sido desenvolver uma metodologia mais sensível para a análise simultânea de glifosato e AMPA, tanto em amostras de água quanto em soja, acoplado o eletrodo de cobre à cromatografia líquida. As metodologias desenvolvidas, em nosso laboratório, para a determinação destes compostos, são diretas (sem reação de derivatização), simples, rápidas e econômicas, quando comparadas aos métodos tradicionais. Não foram necessárias reações de extração ou limpeza da amostra e somente a centrifugação foi realizada. A instrumentação utilizada (microeletrodo ou eletrodo de cobre, amplificador de corrente, potenciostato) é bastante simples, somando-se ao custo dos reagentes (usa-se somente tampão fosfato) que é baixo. Quanto à sensibilidade do método, esta depende da substância a ser analisada, quanto maior o poder complexante, menor

será o limite de detecção. Para o glifosato, os limites de detecção encontrados utilizando a detecção eletroquímica com eletrodo de cobre são adequados para a análise deste herbicida em várias amostras (água e alimentos). Para um menor limite de detecção podem ser utilizadas técnicas de pré-concentração, como cartuchos de concentração ou evaporadores, os quais são ferramentas muito empregadas quando o volume da amostra é pequeno ou quando o composto está muito diluído. Assim, a detecção de glifosato e outros compostos de interesse ambiental (AMPA) pode ser realizada utilizando detecção eletroquímica acoplada à cromatografia líquida.

CONCLUSÕES

As substâncias complexantes glicina, glifosato e AMPA dissolveram a camada de óxidos formada sobre o eletrodo de cobre e, desta forma, deslocaram o equilíbrio da reação de formação destes óxidos no sentido dos produtos, ou seja, com a formação de mais óxido de cobre. Tal fenômeno foi observado nos experimentos de voltametria cíclica. Outros experimentos complementares foram realizados e observou-se que estas substâncias também dissolveram placas de cobre, seguindo a mesma ordem de interação observada na voltametria cíclica: glifosato > glicina > AMPA, isto é, quanto maior o poder complexante do composto, maior a interação com o cobre.

Neste trabalho foi apresentada a potencialidade do cobre como sensor amperométrico/coulométrico para substâncias complexantes. A utilização do eletrodo de cobre acoplado à cromatografia líquida forneceu uma alternativa rápida e econômica quando comparada aos métodos tradicionais utilizados para a determinação de substâncias complexantes.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As figuras referentes aos gráficos de distribuição de espécies em função do pH, da glicina, glifosato e AMPA (Figuras 1S(a-c)) e também as imagens de MEV das placas de cobre antes e após a imersão nas soluções contendo glicina, glifosato e AMPA (Figuras 2S(a-d)) encontram-se no material suplementar disponível gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo pdf, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq e FAPESP (Proc. N. 04/09384-7) pelas bolsas concedidas e a Milenia Agrociências pelo glifosato fornecido.

REFERÊNCIAS

- Lee, J. D.; *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, 5ª ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.
- Burke, L. D.; Collins, J. A.; Murphy, M. A.; *J. Solid State Electrochem.* **1999**, *4*, 34.
- Burke, L. D.; Murphy, M. A. *J. Solid State Electrochem.* **2001**, *5*, 43.
- Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Plattes, M.; Walton, D. J.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *568*, 379.
- Strehbolw, H. H.; Maurice, V.; Marcus, P.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3755.
- Wilhelm, S. M.; Tanizawa, Y.; Liu, C. Y.; Hackerman, N.; *Corros. Sci.* **1982**, *28*, 791.
- Burke, L. D.; Collins, J. A.; Horgan, M. A.; Hurley, L. M.; O'Mullane, A. P.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4127.
- Kang, M. C.; Gewirth, A. A.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12211.
- Stulik, K.; Pacakova, V.; Le, K.; Hennissen, B.; *Talanta* **1988**, *6*, 455.
- Chen, Z.; Alexander, P. W.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *758*, 227.

11. Ye, J.; Baldwin, R. P.; *J. Chromatogr., A* **1994**, *687*, 141.
12. Kano, K.; Takagi, K.; Inoue, K.; Ikeda, T.; Ueda, T.; *J. Chromatogr., A* **1996**, *721*, 53.
13. Luo, P.; Zhang, F.; Baldwin, R. P.; *Anal. Chem* **1991**, *63*, 1702.
14. Coutinho, C. F. B.; Coutinho, L. F. M.; Lanças, F. M.; Camara, C. A. P.; Nixdorf, S. L.; Mazo, L. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 131.
15. Kok, W. Th.; Hanekamp, H. B.; Bos, P.; Frei, R. W.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *142*, 31.
16. Kok, W. Th.; Brinkman, U. A. Th.; Frei, R. W.; *J. Chromatogr.* **1983**, *256*, 17.
17. Stulik, K.; Pacakova, V.; Jokuszies, G.; *J. Chromatogr.* **1988**, *436*, 334.
18. Stulik, K.; Pacakova, V.; Weingart, M.; Podolak, M.; *J. Chromatogr.* **1986**, *367*, 311.
19. Yang, W. C.; Yu, A. M.; Dai, Q. Y.; Chen, H. Y.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *415*, 75.
20. Mho, S.; Johnson, D. C.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *495*, 152.
21. Mho, S.; Johnson, D. C.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 524.
22. Casella, I. G.; Gatta, M.; Desimoni, E.; *J. Chromatogr., A* **1998**, *814*, 63.
23. Zen, J. M.; Hsu, C. T.; Kumar, A. S.; Jing, H.; Lin, K. Y.; *Analyst* **2004**, *129*, 841.
24. Coutinho, C. F. B.; Coutinho, L. F. M.; Mazo, L. H.; Lanças, F. M.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 1223.
25. Coutinho, C. F. B.; Coutinho, L. F. M.; Mazo, L. H.; Nixdorf, S. L.; Camara, C. A. P.; Lanças, F. M.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *592*, 30.
26. Hsu, C. T.; Lyuu, H. J.; Yang, T. H.; Conte, E. D.; Zen, J. M.; *Sens. Actuators, B* **2006**, *113*, 22.
27. Cascalheira, A. C.; Abrantes, L. M.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5023.
28. Coutinho, C. F. B.; Silva, M. O.; Calegari, M. L.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 161.
29. Coutinho, C. F. B.; Silva, M. O.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 3270.
30. <http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html>, acessada em Dezembro 2007.
31. Festa, M. R.; Jasionowska, R.; *Polyhedron* **1989**, *8*, 1019.
32. Freuze, I.; Jadas-Hecart, A.; Royer, A.; Communal, P. Y.; *J. Chromatogr.* **2007**, *1175*, 197.
33. Coutinho, C. F. B.; Tanimoto, S.; Galli, A.; Garbellini, G. S.; Takayama, M.; Do Amaral, R. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Pesticidas: Rev. toxicologia e meio ambiente* **2005**, *15*, 65.
34. Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1038.
35. Coutinho, C. F. B.; comunicação pessoal.
36. Galli, A.; De Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S.A.S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105.
37. Garcia, A. F.; Rollemberg, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1592.
38. Sierra, E. V.; Méndez, M. A.; Sarria, V. M.; Cortés, M. T.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 220.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE SUBSTÂNCIAS COMPLEXANTES UTILIZANDO ELETRODO DE COBRE

Cláudia F. B. Coutinho*, Lincoln F. M. Coutinho e Luiz H. Mazo

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

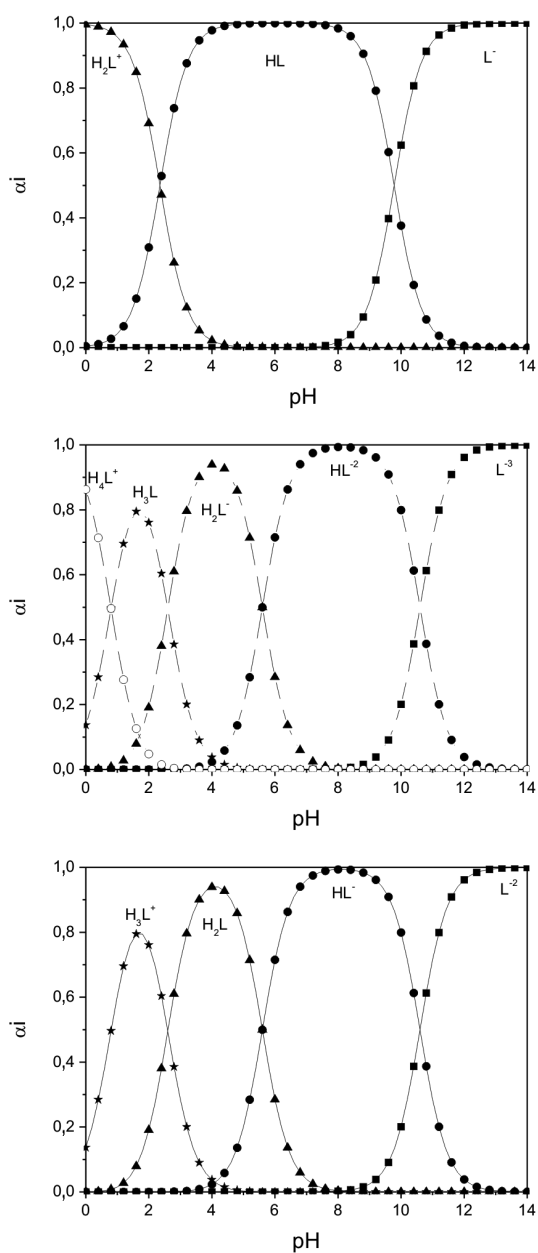


Figura 1S. Diagrama de distribuição de espécies em função do pH: (a) glicina, (b) glifosato e (c) AMPA

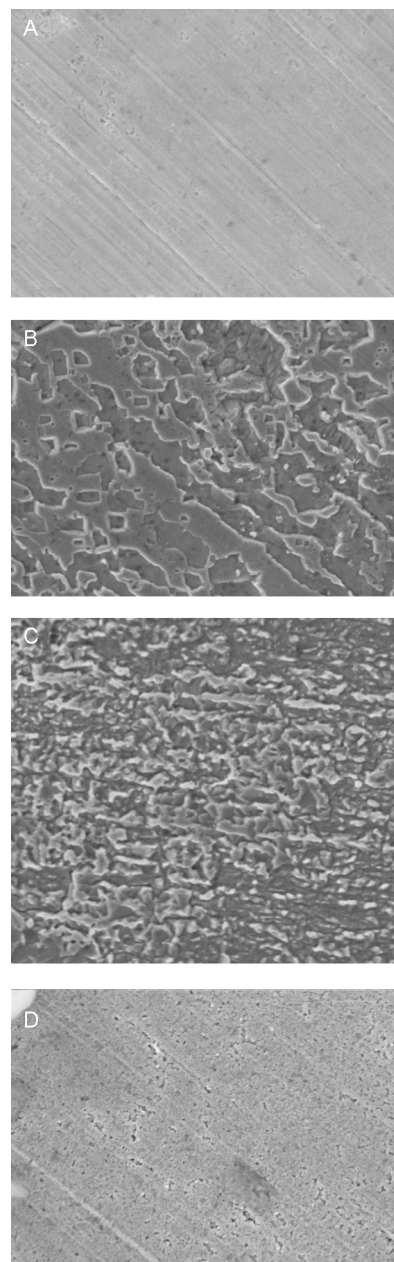


Figura 2S. Microscopias eletrônicas de varredura das placas de cobre (a) antes da imersão e após a imersão por 4 dias em soluções de: (b) glicina 4x10⁻³ mol L⁻¹, (c) glifosato 4x10⁻³ mol L⁻¹ e (d) AMPA 4x10⁻³ mol L⁻¹. Ampliação de 5000x

*e-mail: claudiabreda@yahoo.com.br