

ABSTRACT

ADSORPTION STUDY OF DITHIOCARBAMATES IN THE MERCURY ELECTRODE. The adsorptive voltammetric behaviour of five dithiocarbamates at a static mercury drop electrode is reported. Linear and cyclic wave forms were applied to perform measurements in open and close circuit. The results revealed that the radicals bonded to the nitrogen atom have significant influence on the decreasing follows series of adsorptive properties of this ligands: ϕ DTC > BZDTC > EBDTC > DEDCA > DEDTC.

INTRODUÇÃO

Os ditiocarbamatos (DTCs) simples dão ondas anódicas no eletrodo de mercúrio¹. Este comportamento tem sido explicado em termos de adsorção dos produtos de reação na superfície do eletrodo^{1,2,3}. A seguinte reação entre o mercúrio oxidado e o DTC, produz um sal de mercúrio que é adsorvido: $R_2NCSS^- + Hg \rightleftharpoons R_2NCSSHg + e^-$.

A literatura mostra que ainda existe muita controvérsia quanto a interpretação dos mecanismos das reações de eletrodo envolvendo os DTCs e o eletrodo de mercúrio⁴.

No presente trabalho realizou-se experimentos que objetivam mostrar os aspectos adsorptivos e a ordem de adsorção de cinco ligantes DTC.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes foram de grau P.A. e a água usada foi purificada pelo sistema "Millipore-Milli-Q". O DEDTC foi de procedência MERCK e os demais DTCs foram sintetizados segundo a literatura⁵. Os experimentos voltamétricos foram realizados no sistema PAR modelo 174 A, eletrodo PAR modelo 303.

Nos experimentos de troca de meio a etapa de pré-concentração é feita numa célula contendo o eletrólito suporte e o DTC e etapa de varredura é realizada numa outra célula contendo somente o eletrólito suporte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os voltamogramas cíclicos dos seguintes compostos: dietanolditiocarbamato, DEDC (1); dietilditiocarbamato, DEDTC (2); etileno-bis-ditiocarbamato, EBDTC (3); benzilditiocarbamato, BZDTC (4) e fenilditiocarbamato, ϕ DTC, (5).

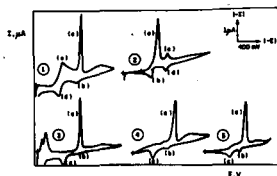


Figura 1: Voltamogramas cíclicos dos DTCs. (1) DEDC, 5×10^{-4} M, $t_{pre} = 20 \text{ seg}$; (2) DEDTC, 5×10^{-4} M; (3) EBDTC e (4) BZDTC, 5×10^{-4} ; (5) ϕ DTC, 2×10^{-4} M. $E_i = 0,0V$, $v = 50 \text{ mV/seg}$.

Apesar dos DTCs mostrarem semelhança na forma dos voltamogramas, foram evidentes algumas diferenças: As correntes de pico (c e d) do DEDC (1) variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (v), com a reta passando pela origem. Observou-se também um pequeno deslocamento nos potenciais de pico quando v variou entre 20 e 500 mV/seg. Para o composto DEDTC (2), o processo (c)/(d) foi atribuído a pré-ondas de adsorção⁶.

Os três compostos (3), (4) e (5) foram os mais semelhantes em comportamento. O pico (c) é irreversível e

controlado por difusão. Nos experimentos de troca de meio, o pico (c) não aparece quando a varredura é feita em outra célula isenta de DTC.

O processo (a)/(b) dos cinco compostos apresentaram comportamento semelhante. Em uma concentração de 10^{-4} M, entretanto, o pico (a) do composto (1) só aparece sob eletrólise. Enquanto para os compostos (2), (3), (4) e (5) ele aparece mesmo sem pré-concentração. E quando esta é realizada ele aumenta substancialmente. Foi concluído que o pico (a), para os cinco compostos corresponde à reação (1).

Para evidenciar a adsorção foram realizados experimentos tensamétricos onde, segundo KALVODA^{6,7}, o substancial decréscimo na corrente de pico, na segunda varredura indica a adsorção do composto. Todos os compostos mostraram este comportamento com relação ao pico (a).

Em uma outra série de experimentos observou-se também o substancial na corrente do pico (a) destes compostos, quando se adicionou concentrações crescentes de Triton-X-100. Segundo ALVAREZ⁸, este comportamento também comprova a natureza de um processo adsorptivo.

A ordem de adsorção dos DTCs foi determinada com base na altura da corrente do pico (a) em condições experimentais iguais para os cinco compostos (Tabela I). Estes resultados foram usados para determinar a seguinte ordem de adsorção:



Esse comportamento foi atribuído à natureza do grupo R.

Do ponto de vista analítico o pico (a) mostrou-se muito importante quanto a determinação de traços destes compostos. A Figura 2 apresenta a curva padrão para o ϕ DTC num experimento de Voltametria de Redissolução Catódica. A excelente resolução dos picos e o pequeno tempo de eletrólise no modo de varredura linear indicam que que estes compostos podem ser determinados em concentrações muito menores, por esta técnica.

Tabela I. Influência dos Radicais R sobre a adsorção dos DTCs. [DTC] = 5×10^{-4} M; $v = 100$ mV/s; $E_i = -0,2V$; $t_p = 2$ min.; var = catódica

nº	DTC radical	I _{pico} (μA)	E _{pico} (V)
1	ϕ DTC	4,25	-0,76
2	BZDTC	2,42	-0,75
3	EBDTC	2,13	-0,76
4	DEDC	1,20	-0,72
5	DEDTC	0,94	-0,60

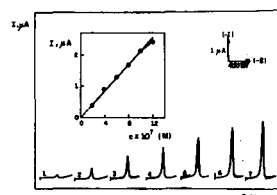


Figura 2: Curva padrão DCVRC do ϕ DTC (10^{-7} a 12×10^{-7} M) ($[NH_4^+/SO_4^{2-}] = 0,02M$; $E_i = -0,4V$; $t_p = 2$ min.; $v = 200$ mV/s; (1) elet. sup. (2) a (7) ϕ DTC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Hall, D. J., Townshend, A. e Zuman, P., *Analyst* (1968), **93**, 219.
- Hall, D. J., Townshend, A. e Zuman, P., *Anal. Chim. Acta* (1968), **41**, 63.
- Canterford, D. R. e Buchanan, A. S., *Anal. Chem.* (1973), **45**(8), 1327.
- Villar, J. C., Garcia, A. C., Alvarez, J. M. F. e Blanco, P. T., *J. Electroanal. Chem.* (1990), **280**, 167.
- Thorn, G. D. e Ludwig, R. A., *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1962), 298p.
- Kalvoda, R., *Anal. Chim. Acta* (1984), **162**, 197.
- Kalvoda, R., *Anal. Chim. Acta* (1982), **138**, 11.
- Alvarez, J. M. F., Garcia, A. C., Ordieres, A. J. M. e Blanco, P. J., *J. Electroanal. Chem.*, (1987), **225**, 241.