DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS POR TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

CARLOS MANOEL PEDRO VAZ *

SÍLVIO CRESTANA *

SÉRGIO ANTÔNIO SPINOLA MACHADO **

LUIZ HENRIQUE MAZO **

MARLI RODRIGUES DA CUNHA MASSAROPI **

LUIS ALBERTO AVACA **

Apresenta revisão sobre a aplicação de técnicas eletroanalíticas na análise e determinação de pesticidas em vários meios, como águas naturais, frutas, cereais e solos, entre outros. O baixo custo das análises, a facilidade de manipulação das amostras, o curto tempo de realização das medidas e a sensibilidade a interferentes são as principais vantagens desta aplicação. As técnicas eletroanalíticas mais utilizadas são a polarografia de corrente direta (DC), a polarografia de pulso diferencial e a voltametria adsorbtiva, em cerca de 60 ingredientes ativos de pesticidas das mais diferentes classes, ou seja, triazinas, organoclorados, organofosforados, carbamatos, compostos nitros e outros.

- * EMBRAPA/Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária (CNPDIA), São Carlos, SP.
- ** Universidade de São Paulo/Instituto de Química de São Carlos/USP/IQSC/GMEME, São Carlos, SP.

1 INTRODUÇÃO

Apesar das controvérsias, divergências e radicalizações de opiniões sobre o uso de pesticidas na agricultura, têm-se verificado constante aumento na utilização de herbicidas, inseticidas, fungicidas, nematicidas e outros, na agricultura brasileira e mundial (1). Constatase, atualmente, que estes produtos desempenham importante papel na estrutura atual de produção de alimentos no planeta.

Mesmo com todos os esforços realizados para se desenvolver métodos alternativos de controle de pragas, como o controle biológico, nada indica que, num curto prazo de tempo, os pesticidas sejam substituídos por métodos totalmente biológicos. Desta forma, torna-se necessário, ainda hoje, estudar os efeitos desses produtos e monitorar os níveis de resíduos no meio ambiente, de modo que sejam eficientemente empregados para minimizar seus efeitos negativos.

Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, destacando-se as cromatografias gasosa e líquida. Tais métodos são precisos, sensíveis e seletivos, mas são trabalhosos e relativamente caros. Técnicas eletroanalíticas têm sido também utilizadas como métodos de determinação de pesticidas em águas puras, naturais, solos, frutas, etc (2). A principal vantagem desses métodos é a possibilidade de se determinar a concentração do pesticida diretamente na amostra sem pré-tratamentos ou separações químicas (3). Em particular é possível analisar materiais coloridos ou mesmo amostras contendo partículas sólidas dispersas. Em geral, as técnicas eletroanalíticas são menos seletivas e sensíveis que as cromatográficas, mas são mais rápidas e baratas. A sensibilidade pode variar de alguns ppb ou menos até vários ppm. A seletividade é expressa pelo potencial de redução ou oxidação que são característicos para cada substância e condição experimental e a sensibilidade pela corrente das ondas ou picos gerados dos processos eletroquímicos em questão.

A polarografia foi a primeira técnica eletroanalítica a ganhar destaque e talvez seja, ainda hoje, a mais utilizada, devido principalmente às vantagens inerentes ao eletrodo gotejante de mercúrio (4). A principal característica deste eletrodo é a renovação da superfície (gota) a cada passo de aplicação do potencial. A reprodutibilidade das gotas em termos de área superficial é de fundamental importância para o sucesso da técnica. Outra característica importante do eletrodo de mercúrio é seu alto sobre-potencial de evolução de hidrogênio, ou seja, o potencial onde se dá a decomposição da água. Além disso, a renovação da gota evita a contaminação da superfície por espécies adsorvidas, como ocorre na voltametria em eletrodos sólidos.

Por convenção, denominou-se de técnicas polarográficas (polarografia) apenas aquelas que utilizam o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM). Todas as outras, ou seja, aquelas que utilizam eletrodos sólidos, eletrodos de gota suspensa de mercúrio (EGSM) e filme fino de mercúrio (EFFM), serão denominadas de técnicas voltamétricas (voltametria).

Este trabalho teve como objetivo apresentar revisão atualizada da aplicação de técnicas eletroanalíticas no estudo de pesticidas, mostrando suas capacidades analíticas, tipos de eletrodos e amostras, e possíveis aplicações de interesse prático. A abordagem envolveu a subdivisão dos pesticidas nos grupos dos herbicidas triazinas, inseticidas organoclorados, organofosforados, inseticidas carbamatos, compostos nitro e outros (derivados da uréia, bipyridylum, anilinas, etc).

2 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

As técnicas eletroanalíticas podem ser resumidas como a resposta, em termos de variação de corrente que circula pelo circuito eletrônico de medida, a uma dada variação de potenciais aplicados ao eletrodo de

trabalho. A seguir descreve-se as principais técnicas eletroanalíticas utilizadas na análise de pesticidas.

- **Polarografia DC (PDC)**

A polarografia clássica, ou de corrente direta (DC), envolve medidas de corrente/potencial quando uma rampa linear de potencial é aplicada ao eletrodo gotejante de mercúrio. Este eletrodo consiste em mercúrio fluindo através de um capilar e formando, no seu limite inferior, uma gota esférica que cresce até se destacar. Com a eletrólise ocorrendo durante o crescimento da gota, a corrente é função do tempo. A queda da gota agita a solução de maneira a eliminar os efeitos da eletrólise de forma que cada gota nasce em uma solução nova. Nesta técnica, para cada processo de eletrodo são obtidas curvas de corrente/potencial bem definidas, de forma sigmóide. A corrente limite de difusão I_d é relacionada com a concentração da espécie pela equação de ILKOV (5):

$$I_d = 607nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} \dots\dots\dots [1]$$

onde n é o número de elétrons, D o coeficiente de difusão, m o fluxo de mercúrio e t o tempo de gotejamento.

- **Polarografia de Pulso Normal (PPN)**

Utilizando as diferentes dependências com o tempo das correntes faradaica (devido à reação em estudo) e capacitiva (de carga da dupla camada elétrica), este método impõe uma série de pulsos de amplitude crescente às sucessivas gotas em tempo próximo ao final de cada tempo de gota. A corrente capacitiva, inicialmente alta decai rapidamente enquanto que a corrente faradaica é amostrada na parte final do tempo de

pulso. As correntes limites difusionais obtidas pela polarografia DC (I_d) e a de pulso (I_{pulso}) relacionam-se por:

$$I_{pulso}/I_d = (3t_p/7t_d)^{1/2} \dots\dots\dots [2]$$

onde t_p é o tempo após a aplicação do pulso e t_d é o tempo de gota no modo DC.

- **Polarografia de Pulso Diferencial (PPD)**

Neste modo, pulsos de potencial de amplitude que variam entre 10 e 100 mV com aproximadamente 60 milissegundos de duração são sobrepostos à uma rampa de potencial DC convencional. Esta programação é aplicada ao EGM próximo ao final do tempo de gota. A amostragem da corrente se faz em dois momentos distintos, na rampa imediatamente antes da aplicação do pulso e novamente ao final do pulso (40 milissegundos), quando a corrente capacitiva já decaiu. A diferença entre estas duas correntes é registrada em função do potencial DC. A curva obtida apresenta a forma de uma gaussiana com a corrente de pico definida por:

$$I_p = (n^2F^2AC/4RT)(D/\pi t)^{1/2}\Delta E \dots [3]$$

onde F é a constante de Faraday, R a constante de gases, T a temperatura, A é a área do eletrodo e ΔE a amplitude da modulação de potenciais. Esta técnica também é utilizada com eletrodos sólidos e eletrodos de gota suspensa de mercúrio, sendo então conhecida como voltametria de pulso diferencial (VPD).

• Voltametria Adsorviva (AdSV)

Neste caso, antes da varredura é feita a polarização no potencial inicial para permitir o acúmulo da espécie a ser estudada por adsorção na superfície do eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado pode ser o EGSM ou eletrodo sólido, associados à diversas técnicas de varredura, sendo mais comum, nos casos apresentados nesta revisão, o uso de técnicas de pulso.

• Voltametria Cíclica (VC)

Uma varredura triangular de potenciais é imposta a um eletrodo sólido (ou ao de gota suspensa de mercúrio). A resposta de corrente é caracterizada por um pico voltamétrico (i_p), proporcional à concentração (C) da espécie eletroativa na solução (6):

$$i_p = (nFAD/\delta)C \dots\dots\dots [4]$$

onde δ é a espessura da camada de difusão. Esta técnica é muito utilizada para o estudo do mecanismo das reações eletroquímicas. Além disto, com a utilização de ultramicroeletrodos, esta técnica representa importante ferramenta de análise. Quando a programação de potenciais se limita a uma varredura linear é conhecida como voltametria de varredura linear (VVL).

3 ESTUDOS ANALÍTICOS

Em 1970, R. J. HANCE (7) realizou experimento para verificar a resposta polarográfica de 38 pesticidas em cinco eletrólitos suporte distintos. Antes disso, alguns trabalhos já haviam mostrado a

eletroatividade de alguns pesticidas, em mercúrio, como dinitrofenóis, DNOC e Dinoseb, Diquat e algumas triazinas simétricas (7). O trabalho de HANCE mostrou que 23 dos 38 compostos testados eram eletroativos, em pelo menos um eletrólito suporte, os quais foram escolhidos de modo a proporcionar variação de pH de 1 a 13. Dos 38 pesticidas testados, apenas Dichobenil, Bromoxynil, Chlormequat, MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T, Chloramben, 2,3,6-TBA, Dicamba, Asulam, Allidochlor, CDEA, Fenuron, Atraton e Endothal não foram eletroativos. Dos eletroativos, o autor selecionou 16 pesticidas com as melhores respostas em correntes, para a determinação de seus limites de detecção. Também segundo o autor, o herbicida Picloran e os herbicidas bipyridylum (Paraquat, Diquat e Morfamquat) foram os compostos mais ativos, embora outros como loxynil, Chlorpropham, Linuron, Diuron, Atrazina, Ametryna, Barban e Pyrazon tenham apresentado respostas suficientes para aplicações em estudos analíticos.

Grande número de trabalhos sobre análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas, tem sido publicados recentemente em revistas de diversas áreas como da química analítica, eletroanalítica, meio ambiente, agricultura, alimentos e plantas. As Tabelas 1, 2, 3, 4, 5 e 6, apresentam os resultados mais relevantes obtidos nos últimos 18 anos, evidenciando alguns aspectos e parâmetros obtidos dos trabalhos, para posterior discussão.

Observa-se que a família dos herbicidas triazinas (Tabela 1) é a mais estudada, embora se encontrem pesquisas sobre praticamente todas as principais classes de pesticidas. Alguns dados não são apresentados nos trabalhos e estão anotados nas tabelas com um traço (-). Para a coluna do pH são apresentados apenas os casos onde se usa valor fixo ou se estabelece, após estudo com variação de pH, um valor ótimo.

TABELA 1 - HERBICIDAS TRIAZINAS

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETROLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REF. BIBL.*
Simetrina e Gution	AdSV	Tampão B-R	5	água pura e de rios	2×10^{-9} M	8
Atrazina	VPD	H ₂ SO ₄	2,3	água pura, rios, lagos e solos	5 ppb	2
Metamitron	AdSV e PPD	-	4,6	água pura e formulações	PPD=50 ppb AdSV=0,5ppb	9
Hexazinone	PDC e PPD	Tampão acetato	3,7	ligninas	-	10
Simazina	PDC, PPD e VPD	HClO ₄	2,0	água pura	PDC= 5×10^{-6} PPD= 2×10^{-7} VPD= 10^{-7} M	11
Prometrina	AdSV	HClO ₄	-	água pura e solo	9×10^{-9} M	12
Ametrina	AdSV	Tampão B-R	3,5	água pura	0,95 ppb	13
Methoprotina	AdSV	HClO ₄	-	água pura e de irrigação	$2,4 \times 10^{-9}$ M	14
Terbutrina	AdSV	HClO ₄	-	água pura e de irrigação	$2,2 \times 10^{-9}$ M	15

* Referência Bibliográfica.

De acordo com os trabalhos realizados, verificou-se que todas as Triazinas apresentaram um ou mais picos ou ondas polarográficas devido à reduções de formas protonadas das moléculas. Isto pode ser constatado pelos baixos valores de pH usados nas medidas das triazinas (Tabela 1). O herbicida Atrazina, por exemplo, apresentou dois picos, devido, provavelmente, à redução de formas mono e di-protonadas da molécula, exibindo um máximo de corrente para pH igual a 2,3 (2).

Os limites de detecção obtidos para as triazinas variaram de acordo com a técnica utilizada e as características das substâncias analisadas. Verifica-se que as técnicas adsorptivas (8, 9, 12, 13, 14, 15) apresentaram limites de detecção bem menores que as não adsorptivas, como a

polarografia DC (10) e as técnicas de pulso (2, 9, 11). Constata-se que embora fornecendo limites de detecção mais baixos as técnicas adsorptivas não são aplicáveis à todos os pesticidas, pois necessitam de grupos funcionais que possam ser adsorvidos na superfície eletródica. Isto ocorre em geral com pesticidas que contenham enxofre na molécula, como a Terbutrina (15) ou a Ametrina (13). Entretanto, algumas moléculas sem enxofre também podem sofrer processo de adsorção sobre mercúrio, como por exemplo o Metamitron (9) e o Dinoseb (24), respectivamente um inseticida e um herbicida da classe dos compostos nitro (Tabela 5). A sensibilidade das técnicas adsorptivas podem ser exemplificadas com o Metamitron que apresenta limite de detecção de 50 ppb por PPD e apenas 0,5 ppb por AdSV (9).

De acordo com os dados da Tabela 2, verifica-se que embora apresentando número razoável de pesticidas estudados, poucos pesquisadores (16,17) têm usado estas técnicas para determinação de pesticidas organoclorados.

Através de reações de hidrólise em meio alcalino e posterior determinação dos produtos por PPD foi possível determinar as concentrações dos inseticidas Dieldrin, Endosulfan, Endosulfan-Sulfato e Heptachlor em misturas (16). Nestes casos, o limite de detecção médio obtido com a técnica de PPD foi de cerca de 10^{-6} M, que é um valor relativamente alto, quando comparado com resultados obtidos com outros pesticidas (11, 18, 19), usando-se a mesma técnica.

Correlacionando as estruturas químicas de oito inseticidas organoclorados com os limites de detecção encontrados (17) observou-se que os limites são menores para compostos aromáticos, como p,p'-DDT e o,p'-DDT. Para compostos não aromáticos os limites de detecção foram menores para aqueles sem duplas ligações nas moléculas (α -HCH, β -HCH e γ -HCH) do que para os com dupla ligação (Aldrin, Dieldrin e Endrin).

TABELA 2 - INSETICIDAS ORGANOCLORADOS (BTBA = BROMETO DE TETRABUTILAMONIO)

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETROLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REF. BIBL.*
Dieldrin, α -endosulfan, β -endosulfan, Endosulfan-Sulfato	PPD	Tampão B-R	6,0	maçã	10^{-6} M	16
Heptachlor	PPD	Tampão B-R	8,0	maçã	10^{-6} M	16
o,p'-DDT	PPD	BTBA	-	água pura	0,6 ppm	17
p,p'-DDT	PPD	BTBA	-	água pura	1,2 ppm	17
α -HCH	PPD	BTBA	-	água pura	4,2 ppm	17
β -HCH	PPD	BTBA	-	água pura	4 ppm	17
γ -HCH (lindane)	PPD	BTBA	-	água pura	1,3 ppm	17
Aldrin	PPD	BTBA	-	água pura	24 ppm	17
Endrin	PPD	BTBA	-	água pura	20 ppm	17

* Referência Bibliográfica.

Os inseticidas organofosforados (Tabela 3) Monocrotophos, Phosphamidon e Dichlorvos apresentaram picos simples, bem definidos em meios ácido, neutro e alcalino. Estes picos foram atribuídos à redução da dupla ligação carbono-carbono em cada um dos compostos (19). Por comparação, observou-se que o Dichlorvos é mais facilmente reduzido que o Phosphamidon e este último mais que o Monocrotophos. Isto ocorreu devido a presença de dois átomos de cloro ligados a um dos carbonos em questão no caso do Dichlorvos, um átomo de cloro para o Phosphamidon e nenhum para o Monocrotophos, pois a eletronegatividade do grupo Cl facilita a redução da dupla ligação carbono-carbono.

TABELA 3 - INSETICIDAS ORGANOFOBOSFORADOS

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETROLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REF. BIBL.*
Fenitrothion Parathion, Dicapton e Methyl- Parathion	AdSV	Tampão B-R	5,0	água pura e de rios	10^{-8} M	8
EPN	PPD	Tampão B-R	-	água pura	10^{-8} M	18
Monocrotophos	PPD	-	vários	água pura e formulações	1×10^{-8} M	19
Phosphamidon	PPD	-	vários	água pura e formulações	$1,25 \times 10^{-8}$ M	19
Dichlorvos	PPD	-	vários	água pura e formulações	$1,2 \times 10^{-8}$ M	19

* Referência Bibliográfica.

Os limites de detecção obtidos foram relativamente baixos e muito semelhantes, entre os compostos analisados (8, 18, 19). Devido à possibilidade de se trabalhar em diversas condições de pH é possível realizar a análise de amostras naturais, como águas de rios, solos e outros, no pH original da amostra.

Os inseticidas carbamatos identificados (Tabela 4) nesta revisão apresentaram limites de detecção relativamente altos, comparativamente com a classe dos organofosforados e triazinas, mas menores do que os obtidos para os organoclorados. Não foi observado o uso de técnicas adsorptivas, provavelmente pela não ocorrência de grupos funcionais com estas características. No caso dos inseticidas Carbaryl e Carbofuran a detecção só foi possível através da medida dos respectivos produtos de hidrólise em meio alcalino, com eletrodo de carbono vítreo, uma vez que os produtos originais não se mostraram eletroativos (23).

TABELA 4 - INSETICIDAS CARBAMATOS

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETRÓLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REF. BIBL.*
Pirimicarbe	PDC e PPD	Tampão B-R	-	água pura, rio e mar	2×10^{-7} M	20
Bendiocarbe	PPD	Tampão HAc + KCl	-	solo	-	21
Aldicarbe	PDC, VC e PPD	HClO ₄ e HCl	-	água pura	-	22
Carbaryl e Carbofuran	VPD	NaClO ₄ + NaOH	3,5	água pura, de rios e formulações comerciais	5×10^{-7} M	23

* Referência Bibliográfica.

Pelos resultados obtidos para os pesticidas contendo grupos Nitro (Tabela 5), observa-se que os mesmos apresentam grupos que favorecem a pré-acumulação em mercúrio, possibilitando a utilização das técnicas adsorptivas, que permitem a obtenção de limites de detecção extremamente baixos.

TABELA 5 - PESTICIDAS DA CLASSE DOS COMPOSTOS NITRO

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETRÓLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REF. BIBL.*
DNOC	AdSV	Tampão B-R	6,1	água pura	0,1 ppb	8
Dinobutone	AdSV	Tampão B-R	6,1	água pura	0,6 ppb	8
Dinoseb	AdSV	Tampão B-R	5,0	água pura e suco de maçã	10^{-10} M	24
Nitralin	AdSV	NaClO ₄	9,9	água pura	0,13 ppb	25

* Referência Bibliográfica.

Nos casos apresentados na Tabela 5 utilizou-se a varredura, como técnica de pulso em eletrodo de gota estática de mercúrio (8, 25) e de filme fino de mercúrio (24).

A Tabela 6 apresenta resultados obtidos para outros pesticidas de classes diversas. Observa-se grande variação de técnicas, limites de detecção e tipos de amostras analisadas.

Distinções podem ser feitas ao estudo da thiourea e alguns de seus derivados (31), obtendo-se limites de detecção inferiores a 0,01 ppb, para diversas amostras naturais, como urina e fezes bovina; determinação do herbicida Paraquat por VPD após pré-acumulação e formação de um par iônico no EGSM (26); e determinação de isotermas de adsorção dos herbicidas Acifluorfen e Dazomet em ligninas (30).

Outro aspecto apresentado nas Tabelas, que chama a atenção, é o número de trabalhos que utilizam soluções puras de laboratório como eletrólito (designados como água pura). Obviamente, o estabelecimento de metodologias de análise é muito mais fácil nestas condições, mas suas aplicações em matrizes naturais são, em geral, possíveis de serem realizadas, como foi mostrado nesta revisão. Para isto, a influência de interferentes na resposta eletroanalítica deve ser cuidadosamente estudada.

3.1 PROJETO CNPDIA-EMBRAPA/GMEME-IQSC

A utilização de técnicas eletroanalíticas para análise de pesticidas está sendo estudada em projeto conjunto entre o CNPDIA-EMBRAPA e o GMEME-IQSC. Neste projeto, o comportamento eletroanalítico do herbicida Atrazina foi analisado inicialmente em soluções de laboratório (H₂SO₄, pH 2,3) e, a seguir determinados os limites de detecção em soluções de solos e águas naturais (riachos e represa) (2, 38). A comparação entre as

TABELA 6 - OUTRAS CLASSES DE PESTICIDAS

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETROLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REF.BIBL. *
Paraquat	VPD	HAc/Ac ⁻	4,0	água pura, de rios e lagos	9×10^{-9} M	26
Menazon	PPD	Tampão B-R	4,8	água pura	$5,5 \times 10^{-7}$ M	27
Thiram	AdSV	-	-	água pura e solo	30 ppb	28
Nitrofen	VVL	-	-	água pura	-	29
Acifluorfen	PPD	KCl	5,0	ligninas	-	30
Dazomet	PPD	KCl	4,7	ligninas	-	30
Thiourea, α -naphthylthiourea e Diphenyl-Thiourea	AdSV	NaClO ₄	5,6	água pura, urina e fezes	0,01 ppb	31
Chlorosulfuro, Metsulfuron-Methyl, Paraoxon e Chlorimuron	VPD	KCl	2,5	água pura	2×10^{-8} M	32
Izometiozine	AdSV	Tampão B-R	3,7	água pura e solos	10^{-9} M	33
Benomyl	VDC	Na ₂ B ₄ O ₇	9,2	água de rio, plantas e solos	0,2 ppm	34
Cianopiretroides	VPD	BTBA	-	cereais	1 ppm	35
Pyrazon	PPD	H ₂ SO ₄	-	água pura	7×10^{-8} M	36
Formetanate	PPD	HClO ₄	-	água pura e formulações	$1,25 \times 10^{-9}$ M	37
Chlordimeform	PPD	KCl	-	água pura e formulações	1×10^{-9} M	37

* Referência Bibliográfica.

técnicas PPD e VPD evidenciou que para baixas concentrações do herbicida a VPD apresentou vantagens, enquanto que para altas concentrações o bloqueio da superfície do Hg indica a PPD como mais vantajosa. Como continuação, estudou-se a adsorção de Atrazina em três solos tropicais diferentes (39, 40). Os parâmetros de adsorção determinados com uma isoterma de Freundlich, revelaram que a adsorção nos três solos estudados é fraca. A coincidência dos resultados obtidos por PPD e por cromatografia líquida aponta a adequação da técnica eletroanalítica. Estudos de adsorção de Atrazina em ácido húmico e fúlvico da matéria orgânica de solos foram também realizados, mostrando que a máxima adsorção ocorre em pH próximo de 3,0 (42).

Outro estudo ainda em desenvolvimento envolve a determinação eletroanalítica dos pesticidas 2,4-D e Aldicarb por PPD e por voltametria de varredura linear (VVL). Resultados prévios apontaram a necessidade de se funcionalizar por nitratação o 2,4-D para torná-lo eletroativo (41). Após a funcionalização o 2,4-D apresentou três picos bem definidos no polarograma de pulso diferencial, os quais foram utilizados para se construir curva analítica. Com o auxílio dessa curva foi determinada a isoterma de adsorção do herbicida 2,4-D em solo tropical, cuja adsorção foi identificada como fraca.

4 CONCLUSÃO

Em função do grande número de pesticidas já estudados e com a eletroatividade já comprovadas em eletrodo de mercúrio ou eletrodos sólidos, bem como as vantagens inerentes às técnicas eletroanalíticas pode-se concluir que tais metodologias apresentam grande potencial de aplicação em estudos básicos, como adsorção, degradação e transporte de pesticidas no meio ambiente. Nesses casos a facilidade de análise, a seletividade e a sensibilidade das técnicas eletroanalíticas parecem ser de grande valia.

Abstract

This work presents an overview on the application of electroanalytical techniques in the analysis and determination of pesticides in several media, including natural waters, fruits, cereals and soils among others. The main advantages proposed for such applications are related to low cost of analysis, ease sample handling, short time consuming and low sensitivity to interference. The electroanalytical techniques commonly employed are DC polarography, differential pulse polarography and adsorptive stripping voltammetry. It was identified nearly 60 active ingredient of pesticides from different classes including Triazines, Organochlorines, Organophosphorates, Nitro-Compounds, Carbamates and others.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FUTINO, A.M., SILVEIRA, J.M.J.F. A indústria de defensivos agrícolas no Brasil. **Agricultura em São Paulo**, v. 38, p. 1-43, 1991.
- 2 VAZ, C.M.P. et al. Electroanalytical determination of the herbicide Atrazine in natural waters. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 62, p. 65-76, 1996.
- 3 RUPP, E.B. et al. Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 2016-21, 1992.
- 4 STREET, J.J., PETERSON, W.M. Anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. In: **METHODS of soil analysis**. Part 2. 2. ed. Madison : SSSA, 1986. (Agronomy Monography, 9). p.133-48.
- 5 BARD, A.J., FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods**. New York : John Wiley, 1980.
- 6 SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7. ed. New York : Saunders College, 1996.
- 7 HANCE, R.J. Polarography of herbicides: a preliminary survey. **Pesticides Science**, v. 1, p. 112-3, 1970.
- 8 BOURQUE, C.L., DUGUAY, M.M., GAUTREAU, Z.M. The determination of reducible pesticides by adsorptive stripping voltammetry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 37, p. 187-97, 1989.

- 9 OLMEDO, C. et al. Polarographic study of the herbicide Metamitron. **Electroanalysis**, v. 6, p. 694-702, 1994.
- 10 PRIVMAN, M., RUPP, E.B., ZUMAN, P. Hexazinone: polarographic reduction and adsorption on lignins. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 42, p. 2946-2952, 1994.
- 11 BILEWICZ, R., GLODOWSKI, S., KUBLIK, Z. A comparison of several electroanalytical methods of determination of simazine. **Chemia Analityczna**, v.37, p.211-218, 1992.
- 12 SZCZEPANIAK, W., CZYZOWICZ, B., REN, M. Voltammetric determination of Prometrine in soil and water. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 207-211, 1995.
- 13 BENADICOVA, H., KALVODA, R. Adsorptive stripping voltammetry of some Triazines and nitro group-containing pesticides. **Analytical Letters**, v. 17, p. 1519-1531, 1984.
- 14 PEDRERO, M. et al. Determination of Methoprotrotyne and Terbutryn by adsorptive stripping voltammetry on the hanging mercury electrode. **Analyst**, v. 118, p. 1405-1410, 1993.
- 15 PEDRERO, M. et al. Adsorptive stripping voltammetry in dispersed media. Application to the determination of the herbicide terbutryn. **Electroanalysis**, v. 7, n. 7, p. 644-648, 1995.
- 16 RIVIEJO, A.J. et al. Determination of Organochlorine pesticides in apple samples by differential pulse polarography in emulsified medium. **Analytica Chimica Acta**, v. 264, p. 141-147, 1992.
- 17 FAYYAD, M., ALAWI, M., ISSA, I. Differential pulse polarographic determination of Organochlorine pesticides. **Analytical Letters**, v. 22, n. 9, p. 1939-1959, 1989.
- 18 SMYTH, M., OSTERYOUNG, J. A pulse polarographic investigation of Parathion and some other Nitro-Containing pesticides. **Analytica Chimica Acta**, v. 96, p. 335-344, 1978.
- 19 SUBBALAKSHAMMA, M., REDDY, S. Electrochemical reduction behavior and analysis of some Organophosphorous pesticides. **Electroanalysis**, v. 6, p. 521-526, 1994.
- 20 YANEZ-SEDENO, P. et al. Polarographic determination of Pirimicarb. **Analytica Chimica Acta**, v. 234, p. 309-313, 1990.

- 21 HITCHMAN, M.L., RAMANATHAN, S. The determination of a Carbamate insecticide in soil sample by differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, v. 157, p. 349-354, 1984.
- 22 SUBBALAKSHAMMA, M., REDDY, S. J. Electrochemical behaviour of Aldicarb. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 71, p. 547-550, 1994.
- 23 GUIBERTEAU, A. et al. Indirect voltammetric determination of Carbaryl and Carbofuran using partial least squares calibration. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 219-226, 1995.
- 24 PEDRERO, M. et al. Determination of Dinoseb by adsorptive stripping voltammetry using a mercury film electrode. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 349, p. 546-551, 1994.
- 25 VICENTE, A.S. et al. Simplex and classical methods for the selection of parameters for the adsorptive stripping voltammetric determination of Nitratin. A comparative study. **Analytica Chimica Acta**, v. 298, p. 87-89, 1994.
- 26 MACIAS, J.M.P. et al. Determination of Paraquat by cathodic stripping voltammetry after accumulation through the formation of an ion pair on a hanging mercury drop electrode. **Electroanalysis**, v. 5, p.79-83, 1993.
- 27 MENDEZ, J.H. et al. Electroanalytical studies of the pesticide menazon and its hydrolisis products. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 121-31, 1985.
- 28 PROCOPIO, J.R., ESCRIBANO, M.T.S., HERNANDEZ-HERNANDEZ, L. Determination of Thiram in water and soils by cathodic stripping voltammetry based on adsorptive accumulation. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 311, p. 27-29, 1988.
- 29 ORR, G.L., ELLIOT, C.M., HOGAN, M.E. Electrochemical characterization and redox Reaction scheme of the diphenyl ether herbicide Nitrofen. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 2, p. 242-247, 1984.
- 30 RUPP, E.B. et al. Polarographic determination of some pesticides. Application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 40, p. 2016-2021, 1992.
- 31 STARÁ, V., KOPANICA, M. Adsorptive stripping voltammetric determination of Thiourea and Thiourea Derivatives. **Analytica Chimica Acta**, v. 159, p. 105-110, 1984.
- 32 CONCIALINI, V., LIPPOLIS, M.T., GALLETTI, G.C. Preliminary studies for the differential pulse polarographic determination of a new class of herbicides: Sulphonylureas. **Analyst**, v. 114, p. 1617-1619, 1989.
- 33 GOICOLEA, M.A. et al. Differential pulse adsorptive stripping voltammetry of the herbicides Metamitron and Isometiozine. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 339, p. 166-168, 1991.
- 34 KAVETSKII V. N., ANDRIENKO, G. C.. Voltammetric determination of nitrogen containing heterocyclic pesticides in plants, soil and natural waters. **Journal of Analytical Chemistry of the USSR**, v. 41, p. 144-147, 1986.
- 35 CORBINE, G. et al. Polarographic determination of total Pyrethroid residues in stored cereals. **Analyst**, v. 118, p. 183-187, 1993.
- 36 MENDEZ, J. H., MARTÍNEZ, R.C., GONZALO, R. Analytical and mechanistic aspects of the polarographic reduction of the herbicide Pyrazon. **Electroanalysis**, v. 2, p. 389-396, 1990.
- 37 SUBBALAKSHAMMA, M., REDDY, S. Electrochemical behavior of Formetanate and Chlordimeform pesticides. **Electroanalysis**, v. 6, p. 612-615, 1994.
- 38 VAZ, C.M.P. **Metodologia eletroanalítica para medida de Atrazina em águas e solução do solo**. Piracicaba, 1994. 97 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo/Centro de Energia Nuclear na Agricultura.
- 39 BISCEGLI, C.I. et al. Outros equipamentos e métodos. In: CRESTANA, S. et al. **Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século**. Brasília : EMBRAPA-SPI, 1996. p.228-262.
- 40 VAZ, C.M.P. et al. **Adsorption of Atrazine on soils measured by differential pulse polarography** (submetido à revista *Electroanalysis em Dezembro/96*).

- 41 MASSAROPPI, M.R.C. et al. Utilização da polarografia de pulso diferencial na determinação de isotermas de adsorção de Freundlich do herbicida 2,4-D em solos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 10., São Carlos, 1996. **Anais...** São Carlos, 1996. p. 137-139.
- 42 TRAGETTA, D.G. et al. Mecanismos de sorção e degradação de Atrazina em água e solo: estudos espectroscópicos e polarográficos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 10., São Carlos, 1996. **Anais...** São Carlos, 1996. p. 146-148.