

Nº 7, dez/96, p.1-12

ANÁLISE DE PESTICIDAS POR TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

Carlos Manoel Pedro Vaz¹

Sílvia Crestana¹

Sérgio Antônio Spinola Machado²

Luiz Henrique Mazo²

Luiz Alberto Avaca²

Desde a antiguidade, quando o homem iniciou as primeiras atividades agrícolas cultivando plantas de uma mesma espécie ao seu redor, deu-se o início, também, do desenvolvimento das pragas e doenças. A preocupação do seu controle é, portanto, um problema tão velho quanto a agricultura.

Segundo Newman (1979), os primeiros esforços para controlar quimicamente as pragas se deram pelo uso de substâncias tóxicas de ocorrências naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas como nicotina e piretro. A era dos modernos pesticidas sintéticos se iniciou em 1939, com a descoberta das propriedades inseticidas do DDT. Os pesticidas têm hoje uma utilização bastante ampla, incluindo herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas, raticidas, fungicidas e bactericidas.

Basicamente, os pesticidas são usados na agricultura com três objetivos: obtenção de grandes produções com altas produtividades, boa qualidade dos produtos e redução do trabalho e gastos com energia.

Sem dúvida, esses objetivos foram alcançados nessas últimas décadas. No entanto, o uso indiscriminado, sem critérios e sem conhecimento aprofundado de sua ação e efeitos, trouxe e está trazendo problemas muito sérios ao meio ambiente e, conseqüentemente, à qualidade de vida do ser humano.

Toda a experiência acumulada nesses cinquenta anos de uso intensivo de pesticidas, trouxe-nos por um lado uma maior conscientização e por outro, muita preocupação. Relatos de mortes e intoxicações individuais e coletivas foram e têm sido freqüentes. Ferrer & Cabral (1991) revisaram 63 casos descritos na literatura científica neste século, relatando alguns dos casos mais dramáticos de contaminações ocorridas.

¹ Físico, PhD, EMBRAPA/CNPIDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP

² Químico, PhD, USP/IQSC/GMEME, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.2

É extensa também a notificação de contaminações de águas subterrâneas e superficiais e alimentos (frutas, verduras, carnes e produtos industrializados). Segundo Ritter (1990), que realizou uma revisão sobre a contaminação de águas subterrâneas nos Estados Unidos (país que mais utiliza pesticidas em todo o mundo), mais de setenta tipos diferentes de pesticidas já foram detectados em águas de lençóis freáticos de 38 estados até 1990.

No Brasil, são raros os trabalhos de monitoramento de águas, solos e alimentos ou estudos básicos para o entendimento da interação desses produtos com o ambiente, apesar do país ocupar a posição de quinto maior usuário mundial de pesticidas.

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 trabalhosos e relativamente caros. Técnicas eletroanalíticas têm sido também utilizadas como métodos de determinação de pesticidas em águas puras, naturais, solos, frutas, etc (Vaz, 1994). De acordo com Rupp et al (1992), a principal vantagem desses métodos é a possibilidade de se determinar a concentração do pesticida diretamente na amostra, sem pré-tratamentos ou separações químicas. 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 ocorrendo no eletrodo..

Neste trabalho é apresentado o procedimento eletroanalítico desenvolvido para determinação do herbicida atrazina em águas naturais, bem como uma relação dos principais pesticidas já identificados na literatura com possibilidades de serem determinados por técnicas eletroanalíticas.

O equipamento utilizado nas análises foi um Polarógrafo modelo 384B da EG&G Parc, conectado a um eletrodo de mercúrio modelo 303A da EG&G Parc. A técnica polarográfica utilizada foi a Polarografia de Pulso Diferencial (PPD). Maiores detalhes sobre os parâmetros de varredura utilizados podem ser encontrados em Vaz et al (1996). Uma discussão sobre as diversas técnicas de varredura de potencial existentes pode ser encontrada em Street & Peterson (1986). O herbicida atrazina foi fornecido pela Ciba-Geigy do Brasil, com pureza de 99%.

De acordo com resultados preliminares encontrados na literatura (Hayes et al, 1967; Hance, 1970; Lippolis & Concialini, 1988), verificou-se que a atrazina apresenta um pico ou onda polarográfica de redução em meio ácido, decorrente da redução de formas protonadas da molécula. A partir daí realizou-se uma série de experimentos, visando a obtenção de um procedimento analítico que permitisse a determinação de concentrações de atrazina em águas naturais (rios, lagos, lençol freático) e solos. A seguir, são apresentados os resultados obtidos.

A Figura 1 apresenta os polarogramas (corrente medida versus potencial aplicado) obtidos em função da variação do pH da solução. Observa-se o aparecimento de 2 picos em cada polarograma, os quais são melhor definidos para valores mais baixos de pH. Verifica-se, também, que a corrente do pico maior (mais negativo) apresenta um máximo para o pH 2,3. Isso leva à escolha do valor de pH

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.3

2,3 como o pH de trabalho, ou seja, no momento da análise o pH da amostra deve ser ajustado para 2,3.

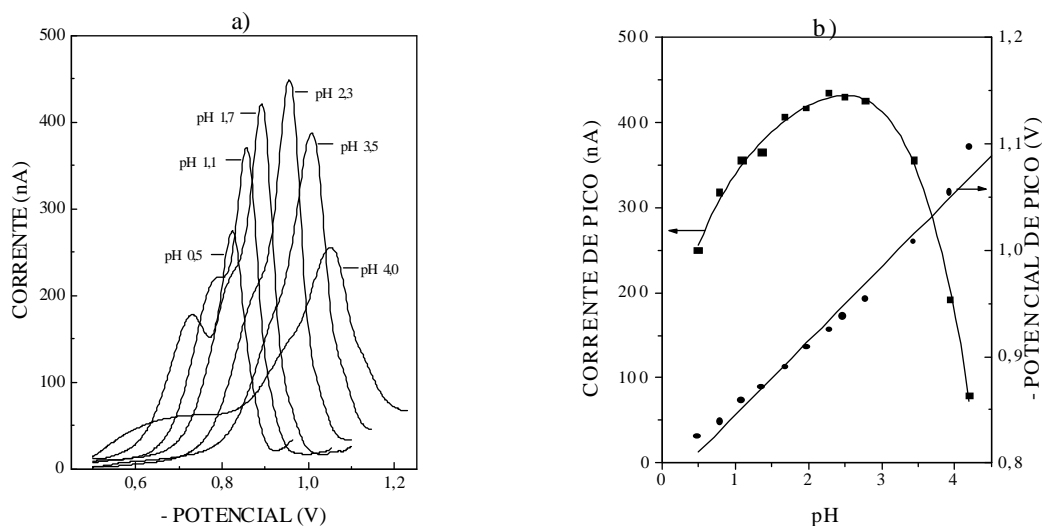


Figura 1. Polarogramas de pulso diferencial da atrazina em vários pH (a). Em (b) são apresentados os potenciais e as correntes dos picos (principais) em função do pH.

O limite de detecção (LD) foi determinado através de um experimento (Figura 2) onde se analisaram amostras com concentrações conhecidas do herbicida (entre 2 e 65 ppm). LD foi calculado como sendo 3 vezes o desvio padrão do branco (σ) dividido pela tangente ($\text{tg } \alpha$) do gráfico entre a corrente medida e a concentração da solução (Figura 2b):

$$LD = \frac{3\sigma}{\text{tg}\alpha} = \frac{3 \times 0,5}{0,33} = 5 \text{ ppb}$$

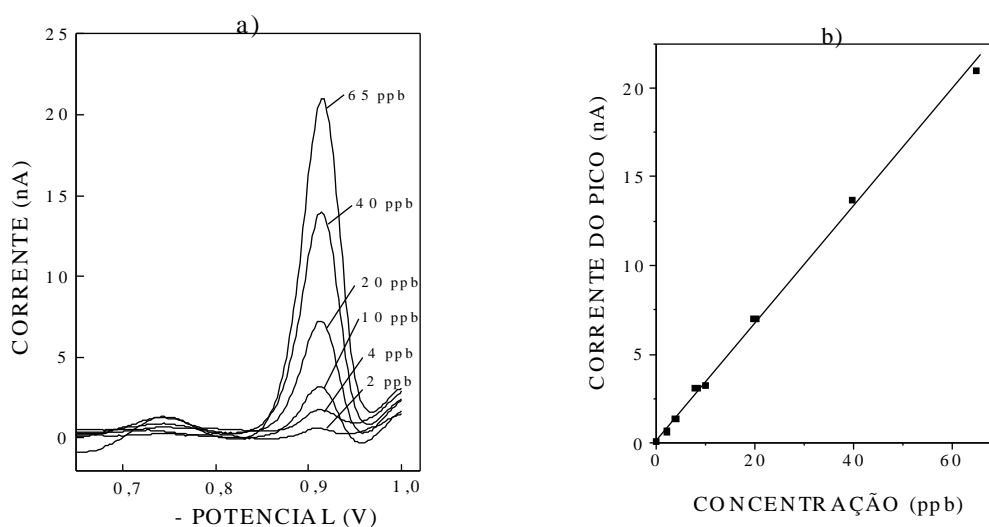


Figura 2. Polarogramas de pulso diferencial da atrazina para diversas concentrações (a) e curva de calibração obtida (b).

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.4

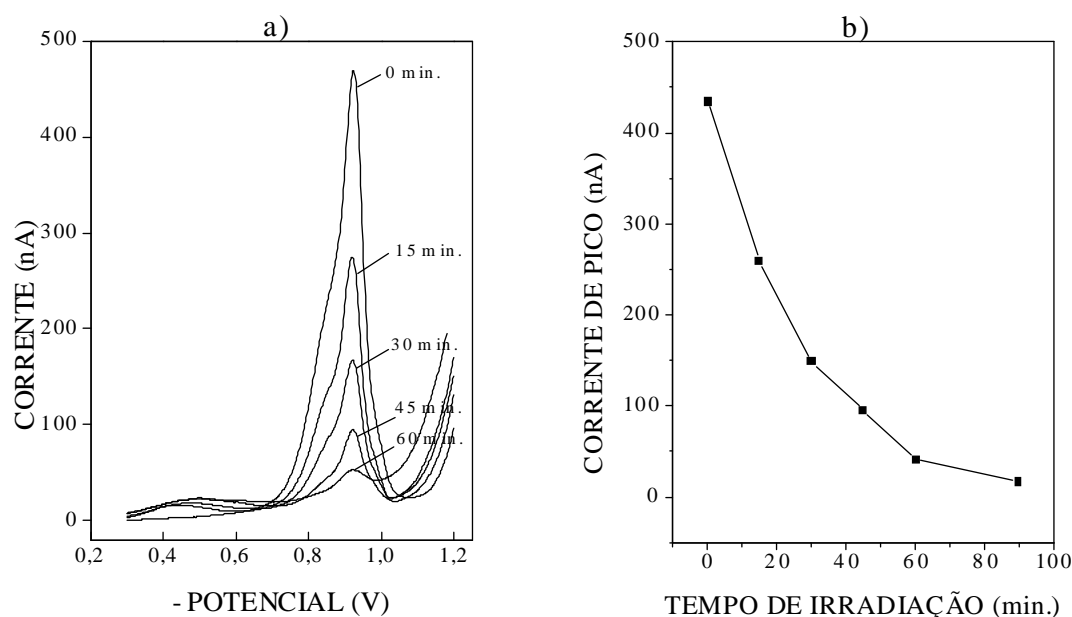


Figura 3. Polarogramas de amostras de atrazina irradiadas com luz ultravioleta (a). Em (b) são apresentadas as correntes dos picos em função do tempo de irradiação.

Para verificar uma possível interferência, provocada por produtos de degradação no sinal da atrazina, realizaram-se medidas de amostras submetidas a irradiação por luz ultravioleta (Figura 3). Observou-se uma diminuição do pico da atrazina devido à sua degradação e transformação em hidroxiatrazina. A hidroxiatrazina não apresentou eletroatividade em mercúrio.

Finalmente, foram realizados experimentos para verificar a influência de interferentes provenientes de matrizes naturais na resposta da atrazina. Coletaram-se amostras de águas da Represa do Broa, Ribeirão Monjolinho e Ribeirão do Feijão, todos próximos à cidade de São Carlos-SP, e solução de um solo Podzólico Vermelho Amarelo da região de Pindorama-SP. Foram feitas análises polarográficas dessas amostras, com quantidades variáveis do herbicida. A Figura 4a mostra os polarogramas obtidos para a amostra da Represa do Broa e a Figura 4b as correntes dos picos em função das concentrações adicionadas, para todas as amostras.

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.5

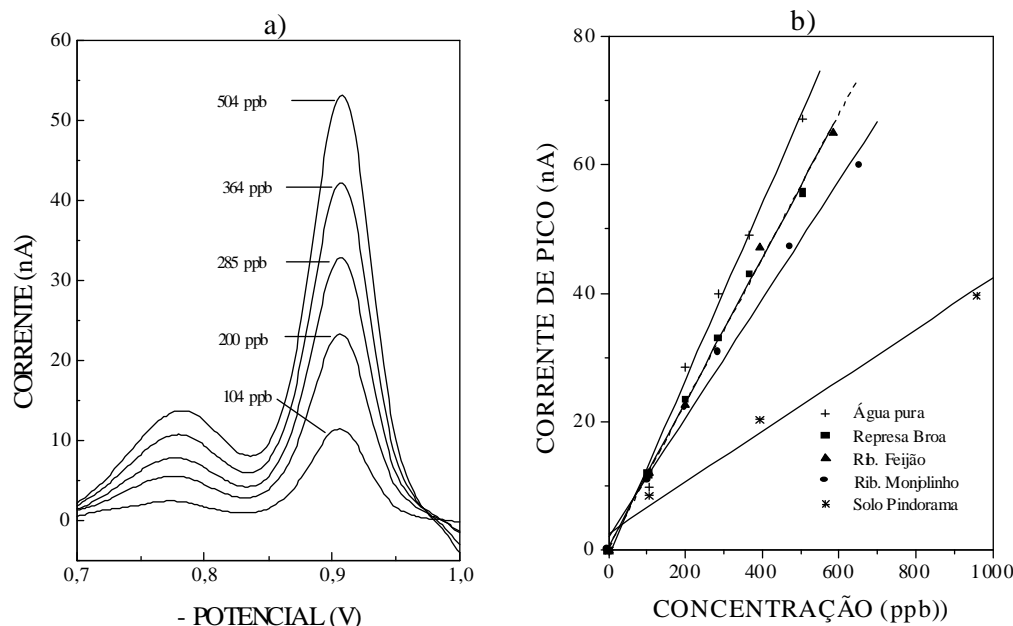


Figura 4. Polarogramas da atrazina adicionada em amostras de água da Represa do Broa (a) e curvas de calibração obtidas para diversas amostras.

Observa-se uma diminuição das correntes dos picos associada à presença de interferentes, como partículas coloidais, matéria orgânica dissolvida e íons, dentre outros. Para se utilizar esta metodologia é necessário, portanto, determinar uma curva de calibração com acréscimos de quantidades conhecidas da substância (fortificação) ou adição padrão.

Em função dos resultados obtidos foi possível estabelecer um procedimento eletroanalítico para determinação de atrazina em águas naturais, descrito a seguir:

- A amostra coletada deve ser filtrada e/ou centrifugada para eliminar ao máximo partículas em suspensão;

- Obter uma curva de calibração com adição de quantidades conhecidas de atrazina numa amostra de referência (branco). Quando isso não for possível, utilizar a técnica de adição padrão;

- Ajustar o pH da amostra para 2,3 momentos antes da medida.

Os resultados apresentados acima mostram que é necessário estudar diversos aspectos como a variação com pH, degradação e influência de interferentes, antes de poder usar técnicas eletroquímicas como procedimentos analíticos.

A metodologia descrita está sendo utilizada atualmente pelos autores para determinação de isotermas de adsorção de atrazina em solos (Vaz et al 1996), com bons resultados e vantagens, comparado aos métodos tradicionais empregados (IBAMA, 1990). 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 (Traghetta et al, 1996).

A Tabela 1 apresenta uma relação de pesticidas, identificados na literatura como eletroativos em mercúrio, e portanto com grande potencial de uso prático para determinação de pesticidas em diversas matrizes naturais.

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.6

Tabela 1. Revisão de pesticidas estudados por técnicas eletroanalíticas

PESTICIDA	TÉCNICA	ELETRÓLITO	pH	AMOSTRAS	LIMITE DE DETECÇÃO	REFERÊNCIA
benomyl, BMK e BMK hidrolisado	PCD (Voltamétria anódica)	Na ₂ B ₄ O ₇	9,2	plantas, solos, águas naturais	0,2 ppm	Kavetskii et al. (1986)
fenitrothion e methyl parathion	PCD	Tampão de Sorensen, Tampão Fosfato	7,0	água pura	-	Khan (1988)
metamitron	PCD, PPD, AdSV, VC	H ₂ SO ₄ , Tampão Acetato, Tampão Fosfato / NaOH	1-9	água pura	PPD = 50 ppb AdSV = 0,5 ppb	Olmedo et al. (1994)
pirimicarbe	PDC, PPD	Tampão Britton-Robinson	1,5-6,7	água potável, água de rio, água de mar	2x10 ⁻⁷ M	Yanez-Sedeño et al. (1990)
cianopiretróides	PPD	(C ₂ H ₅) ₄ NBr + Metanol + Água	1-12	cereais (milho, trigo)	1 ppm	Corbini et al. (1993)
bendiocarbe	PPD	Tampão Ácido Acético/Cloreto de Potássio	3,5-8,0	solo	-	Hitchman et al. (1984)
dieldrin, heptachlor, a-endosulfan, b-endosulfan e endosulfan-sulfato	PPD	Tampão Britton-Robinson	8,0 e 6,0	maçã	-	Reviejo et al. (1992)
simazina	PCD, PPD, VPD	HClO ₄	2,0	água pura	PCD = 5x10 ⁻⁶ M VPD = 2x10 ⁻⁷ M PPD = 1x10 ⁻⁷ M	Bilewicz et al. (1992)
atrazina, simazina e prometrina	PPD	KCl	1-5	água pura	15 ppb	Lippolis et al. (1988)

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.7

DNOC, dinobutone, ametrina e prometrina	AdSV	Tampão Britton-Robinson	6.1 6.1 3.5 3.5	água pura	DN =0,10 ppb DI =0,61 ppb A =0,95 ppb P =0,20 ppb	Benadikova et al. (1984)
pyrazon	PPD	H ₂ SO ₄ 1 M		água pura	15 ppb	Mendez et al. (1990)
menazon	PCD PPD	Metanol + ácido acético 0,06 M + acetato de sódio 0,04 M	4,8	água pura	5,5x 10 ⁻⁷ M	Mendez et al. (1985)
thiram	AdSV	HAc 0,1 M, NH ₄ H ₂ PO ₄ 0,1 M, NaOH 0,01 M, NaOH 0,1 M	3-13	água e solo	0,3 ppm e 0,03 ppm (dependente do tempo de acumulação)	Procópio et al. (1988)
nitrofen	VC VVL	0,1 M Hexafluorofosfato de tetra-n-butilamônia etanol/água tamponado	5,7 e 10,2	água pura	-	Orr et al. (1984)
paraquat	PPD com pré-acumulação	Tampão acetato	4	água pura, águas naturais	9x10 ⁻⁹ M	Pinilla Macias et al. (1993)
aldicarbe	PCD, VC, PPD	1 M HClO ₄ , 1 M HCl		água pura	-	Subbalakshamm & Reddy (1994)
dinoseb	AdSV	Tampão Britton-Robinson Tampão Acetato	5,0	água pura, suco de maçã	10 ⁻¹⁰ M	Pedrero et al. (1994)
prometrina	AdSV	Tampão Acetato, Tampão Britton-Robinson, KCl, HCl, HClO ₄		água pura, solo	9x10 ⁻⁹ M	Szczepaniak et al. (1995)

dicapthon, fenitrothion, methyl marathion, parathion, simetrina, guthion	AdSV	Tampão Britton- Robinson	5,0	água pura, águas superficiais, filtradas ou não	D, F,MP, P= 10^{-8} M S, G= 2×10^{-9} M	Bourque et al. (1989)
thiourea, (-)- aphthylthioure a e diphenylthioure a	AdSV	NaClO ₄	5-6	água pura, urina, fezes de vacas	T = 0,003 ppb α = 0,008 ppb D = 0,05 ppb	Stará et al. (1984)
parathion, paraoxon, p-Nitrophenol, methylparathio n, e pentacloronitro - benzeno	PPD	vários	vários	água pura	10^{-8} M	Smyth & Osteryoung (1978)
clorosulfuron methylsulfuron DPX - M63 16 clorimuron ethyl	PPD	Metanol/KCl (0,1 M)	2,5	metanol/KCl	2×10^{-8} M	Concialini et al. (1989)
metamitron isometiozina	AdSV	Tampão Britton- Robinson	5,0	água pura, solo	M= 3×10^{-10} M I= 10^{-9} M	Goicolea et al. (1991)
hexazinone	PCD PPD	Tampão Acetato	3,7	ligninas	-	Privman et al. (1994)
carbaryl carbofuran	PPD	0,5M NaClO ₄ + 0,5 M NaOH, Ácido Acético Glacial	3,5	água pura, água de rio	$2,0 \times 10^{-7}$ M	Guiberteau et al. (1995)
thiram disulfiram	VVL	Metanol em Tampão Fosfato	7,4	morangos	T = $5,4 \times 10^{-8}$ M D = $2,0 \times 10^{-8}$ M-	Fernández et al. (1995)

PCD : polarografia de corrente direta; PPD : polarografia de pulso diferencial;
AdSV: voltametria adsortiva; VC: voltametria cíclica; VVL : voltametria de varredura
linear; VPD : voltametria de pulso diferencial.

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.9

Algumas conclusões interessantes podem ser tiradas da Tabela. Inicialmente, pode-se verificar que a técnica da polarografia de pulso diferencial é a mais utilizada nestes estudos. Por sua vez, as técnicas adsorptivas (AdSV) são muito mais sensíveis, fornecendo limites de detecção mais baixos; entretanto, necessitam de espécies que possuam grupos funcionais que possam se adsorver na superfície eletródica. Isso ocorre, em geral, com pesticidas que conttenham enxofre na molécula, como a terbutrina (Pedrero et al, 1994) ou a ametrina (Benadikova et al, 1984). Todavia, algumas moléculas sem enxofre também podem sofrer o processo de adsorção sobre mercúrio, como por exemplo o metamitron (Olmedo et al, 1994) e o dinoseb (Pedrero et al, 1994). A sensibilidade das técnicas adsorptivas pode ser exemplificada com o metamitron, que apresenta um limite de detecção de 50 ppb por PPD e apenas 0,5 ppb por AdSV (Olmedo et al, 1994).

Alguns pesticidas necessitam ser analisados em meios fortemente ácidos, pois a sua detecção depende de uma protonação prévia para desestabilizar a molécula, como é o caso da atrazina, simazina e ametrina, dentre outros.

Um outro aspecto apresentado na Tabela que chama a atenção é o número de trabalhos que utilizam soluções puras de laboratório como eletrólitos (designados como água pura). Obviamente, o estabelecimento de metodologias de análise é muito mais fácil nessas condições, mas suas aplicações em matrizes naturais são, em geral, possíveis de serem realizadas. Para isso, a influência de interferentes na resposta eletroanalítica tem que ser cuidadosamente estudada.

Além dos resultados apresentados para o herbicida atrazina estão em desenvolvimento atualmente, pelo grupo, estudos com o herbicida 2,4-D e o nematicida aldicarbe. Resultados prévios apontam a necessidade de se funcionalizar, por nitração, o 2,4-D para torná-lo eletroativo (Massaropi et al, 1996). Após a funcionalização, o 2,4-D apresenta três picos bem-definidos no polarograma de pulso diferencial. Esses picos podem ser utilizados para se construir uma curva analítica. Assim, com o auxílio dessa curva foi possível aplicar a metodologia para a determinação de isotermas de adsorção do 2,4-D em solos.

Apesar de alguns inconvenientes, como baixa seletividade e limites de detecção mais altos que os apresentados pelas técnicas cromatográficas (em alguns casos, pois em outros a sensibilidade desses métodos é similar), as técnicas eletroanalíticas são perfeitamente adequadas para utilização em um grande número de aplicações, como estudos de processos de interação, degradação e transporte em solos, águas e outros meios. Podem ser usadas também, em alguns casos, para análise de resíduos em cereais, frutas, solos e águas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BENADICOVA, H.; KALVODA, R. Adsorptive stripping voltammetry of some triazine and nitro group-containing pesticides. **Analytical Letters**, New York, v17, p.1519-1531, 1984.
- BILEWICZ, R.; GLODOWSKI, S.; KUBLIK, Z. A comparison of several electroanalytical methods of determination of simazine. **Chemia Analityczna**, Warsaw, v.37, p.211-218, 1992.

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.10

- BISCEGLI, C.I.; VAZ, C.M.P.; CRUVINEL, P.E.; RABELLO, L.M.; HERRMANN, P.S.P.; COLNAGO, L.A.; CRESTANA, S.; MASCARENHAS, S.; NAIME, J.M.; MACEDO, A.; NOVAES, A.P. de; EIRAS, J.A.; FÁVERO, J.A.; BERTUCCI-NETO, V.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; SILVEIRA, P.M. da; INAMASU, R.Y. Outros Equipamentos e métodos. In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L.A.; ed. **Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. Cap.6, p.228-262.
- BOURQUE, C.L.; DUGUAY, M.M.; GAUTREAU, Z.M. The determination of reducible pesticides by adsorptive stripping voltammetry. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, London, v.37, p.187-197, 1989.
- CONCIALINI, V.; LIPPOLIS, M.T.; GALLETI, G.C. Preliminary studies for the differential pulse polarographic determination of a new class of herbicides: sulphonylureas, **Analyst**, Cambridge, v.114, p.1617-1619, 1989.
- CORBINE, G.; BIONDI, C.; PRIETTI, D.; DEASSI, E.; CORTI, P. Polarographic determination of total pirethroid residues in stored cereals. **Analyst**, Cambridge, v.118, p.183-187, 1993.
- FERNANDEZ, C.; REVIEJO A. J.; PINGARRÓN, J.M. Development of graphite-poly (tetrafluoroethylene) composite electrodes. Voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.305, p.192-199, 1995.
- FERRER, A.; CABRAL, R. Toxic epidemics caused by alimentary exposure to pesticides: a review. **Food Additives and Contaminants**, v.8, n.6, p.755-776, 1991.
- GOICOLEA, M.A.; ARRANZ, J.F.; BARRIO, R.J.; BALUGERA, Z.G. Differential pulse adsorptive stripping voltammetry of the herbicides metamitron and isometiozine, **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v.339, p.166-168, 1991.
- GUIBERTEAU, A.; GALEANO DÍAZ, T.; SALINAS, F.; ORTIZ, J.M. Indirect voltammetric determination of carbaryl and carbofuran using partial least squares calibration. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.305, p.219-226, 1995.
- HANCE, R.J. Polarography of herbicides: a preliminary survey. **Pesticide Science**, Barking, v.1, p.112-113, 1970.
- HAYES, M.H.B.; STACEY, M.; THOMPSON, J.M. Polarographic analysis of s-triazines herbicides. **Chemistry and Industry**, London, v.28, p.1222-1223, 1967.
- HITCHMAN, M.L.; RAMANATHAN, S. The determination of a carbamate insecticide in soil sample by differential pulse polarography. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.157, p.349-354, 1984.
- IBAMA. **Manual de pesticidas para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2.ed. Brasília, 1990. | parte E |. não-paginado.
- 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**, New York, v.41, p.144-147, 1986.
- KHAN, M. S., An electrolytic reduction method for the determination of fenitrothion and methyl parathion, **Pakistan Journal of Scientific Industry Research**, Karachi, v.31, n.1, p.20-22, 1988.
- LIPPOLIS, M.T. & CONCIALINI, V. Differential pulse polarography: determination of the herbicide atrazine, prometryne and simazine. **Talanta**, Oxford, v.35, n.3, p.235-236, 1988.

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.11

- MACIAS, J.M.P.; HERNÁNDEZ, L.H. SOBRINO, J.M.M.; ESCRIBANO, M.T. 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.
- MASSAROPPI, M.R.C.; CRESTANA, S.; AVACA, L.A.; MAZO, L.H.; VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S. 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-SP, out. 1996. Livro de Resumos... São Carlos:UFSCar-USP, 1996. p.137-139.
- 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.
- MENDEZ, J.H.; MARTINEZ, R.C.; LOPEZ, M.E.G.; GONZALEZ, M.C. Electroanalytical studies of the pesticide menazon and its hydrolysis products. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.176, p.121-131, 1985.
- NEWMAN, J.F. Pesticides. In: PESTICIDES application methods. Singapore: Logman & Technical, 1979. Cap.1, p.1-16.
- OLMEDO, C.; DEBAN, L.; VÁZQUES, D.; PARDO, R.; PALMERO, S. Polarographic study of the herbicide metamitron. **Electroanalysis**, v.6, p.694-702, 1994.
- 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**, San Diego, v.2, p.242-247, 1984.
- PEDRERO, M.; CASADO, B.; VILLENA, F.J.M.; PINGARRÓN, J.M. Determination of dinoseb by adsorptive stripping voltammetry using a mercury film electrode. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v.349, p.546-551, 1994.
- PRIVMAN, M.; RUPP, E.B.; ZUMAN, P. Hexazinone: polarographic reduction and adsorption on lignines, **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Washington, v.42, p.2946-2952, 1994.
- 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**, Berlin, v.311, p.27-29, 1988.
- RITTER, W.F. Pesticide contamination of ground water in United States: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.25, n.1, p.1-29, 1990.
- RIVIEJO, A.J.; GONZALEZ, A.; PINGARRON, J.M.; POLO, L.M. Determination of organochlorine pesticides in apple samples by differential pulse polarography in emulsified medium. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.264, p.141-147, 1992.
- RUPP, E.B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.40, n.10, p.2016-2021, 1992.
- SMYTH, M.; OSTERYOUNG, J. A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.96, p.335-344, 1978.
- STARÁ, V.; KOPANICA, M. Adsorptive stripping voltammetric determination of thiourea and thiourea derivatives. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.159, p.105-110, 1984.
- 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). Cap.7, p.133-148.

CT/7, CNPDIA, dez./96, p.12

SUBBALAKSHAMMA, M.; REDDY, S. J. Electrochemical behaviour of aldicarb. **Journal of the Indian Chemical Society**, Calcutta, v.71, p.547-550, 1994.

SZCZEPANIAK, W.; CZYZOWICZ, B.; REN, M. Voltammetric determination of prometrine in soil and water. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.305, p.207-211, 1995.

TRAGHETTA, D.G.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MARTIN-NETO, L. Mecanismos de sorção e degradação de atrazina em solo e água: estudos espectroscópicos e polarográficos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 10, São Carlos-SP, out. 1996. **Livro de Resumos...** São Carlos: UFSCar/USP, 1996. p.146-148. ref.EA4.

VAZ, C.M.P. **Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e solução do solo**. Piracicaba: USP-CENA, 1994, Tese Doutorado.

VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S.A.S., MAZO, L.H.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of the herbicide atrazine in natural waters. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, London, v.62, p.65-76, 1996.

YANEZ-SEDENO, P.; DE VILLENA, J.M.; PINGARRON, J.M.; POLO, L.M. Polarographic determination of pirimicarb. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.234, p.309-313, 1990.