

METODOLOGIAS ELETROANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HERBICIDAS TRIAZÍNICOS POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA E TÉCNICAS DE DECONVOLUÇÃO

Gustavo S. Garbellini, Valber A. Pedrosa, Giancarlo R. Salazar-Banda e Luis A. Avaca*

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

Recebido em 27/10/06; aceito em 2/3/07; publicado na web em 25/10/07

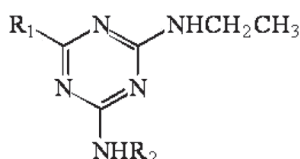
ELECTROANALYTICAL METHODOLOGIES FOR THE DETERMINATION OF TRIAZINE HERBICIDES BY SQUARE WAVE VOLTAMMETRY AND DECONVOLUTION TECHNIQUES. This work describes the development of electroanalytical methodologies for the determination of atrazine, ametrine and simazine by square wave voltammetry on a mercury electrode. For pure atrazine and pure ametrine, the detection limits (DL) were 3.7 and 4.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, while they increased to 4.8 and 6.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the presence of $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ of the other component (a mathematical deconvolution program was used in the mixture cases). The voltammetric response for simazine could not be separated from that of atrazine and measurements were carried out only in pure simazine solutions (DL: 7.5 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Keywords: triazines; square wave voltammetry; mercury electrode.

INTRODUÇÃO

O aumento da produção de grãos em nosso país nos últimos anos não deve ser analisado apenas pelo lado do favorecimento econômico que este produz. Temos que lembrar, também, que para competir nos mercados internacionais precisamos de uma alta eficiência. Porém, vale ressaltar que obter melhor produtividade, hoje em dia, implica no maior uso de defensivos agrícolas para prevenção e controle de pragas. Nesse sentido e segundo a Organização Mundial da Saúde, o Brasil é um dos países que mais utiliza pesticidas, ocupando atualmente um dos primeiros lugares no mercado mundial, com destaque para o estado de São Paulo que é responsável pelo uso de 25% deste total comercializado.

As triazinas são muito utilizadas como herbicidas no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas nas mais variadas culturas, tais como, milho, cana-de-açúcar, sorgo, abacaxi, banana, café, uvas, entre outras¹. As s-triazinas possuem um anel heterocíclico de seis membros onde os átomos de carbono e nitrogênio são simetricamente localizados e os substituintes das posições 2, 4 e 6, constituem-se no diferencial entre as várias formulações disponíveis comercialmente². Derivados das s-triazinas e seus produtos de degradação são muito tóxicos, altamente resistentes e persistem muitos anos no solo, nas águas, plantas e animais. Conseqüentemente, as determinações das triazinas são muito importantes para o controle ambiental³. Dentre as mais importantes, temos a atrazina, a ametrina e a simazina, cujas estruturas são apresentadas na Figura 1.



R₁ = Cl, R₂ = CH(CH₃)₂ - Atrazina
 R₁ = CH₃S, R₂ = CH(CH₃)₂ - Ametrina
 R₁ = Cl, R₂ = CH₂CH₃ - Simazina

Figura 1. Fórmulas estruturais das triazinas

Os níveis de triazinas no ambiente são normalmente quantificados usando uma ou mais combinações de técnicas cromatográficas^{4,5}. Apesar dos métodos cromatográficos serem precisos, sensíveis e seletivos, são trabalhosos e relativamente caros quando comparados com outras técnicas de análise. Isto tem despertado o interesse para a detecção e quantificação de herbicidas por técnicas eletroanalíticas, pois, além de simples e de baixo custo, elas oferecem a possibilidade de se determinar a concentração do herbicida diretamente na amostra, sem pré-tratamentos ou separações químicas⁶. Entre as mais utilizadas atualmente, destaca-se a voltametria de onda quadrada (SWV), uma das técnicas de pulso mais rápida e sensível^{7,8}.

Benadikova e Kalvoda⁹ utilizaram a voltametria adsortiva para a determinação de algumas triazinas, entre elas a ametrina, e pesticidas contendo grupos nitro em água pura. Utilizando o tampão Britton-Robinson como eletrólito (pH = 3,5), estes autores obtiveram um limite de detecção de 0,95 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a ametrina. Já Lippolis e Concialini¹⁰, por meio da polarografia de pulso diferencial (DPP), determinaram os herbicidas atrazina, prometrina e simazina em pH = 2,0. O limite de detecção alcançado foi de $8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, correspondendo a aproximadamente 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Bilewicz e colaboradores¹¹ utilizaram várias técnicas eletroanalíticas para a determinação da simazina em água pura, entre elas, a voltametria de pulso diferencial (DPV) obtendo um limite de detecção de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (20,2 $\mu\text{g L}^{-1}$). O efeito da presença de outras s-triazinas no pico de redução da simazina também foi estudado. Ignjatovic e colaboradores¹² mostraram a determinação na forma de misturas de algumas s-triazinas (atrazina, ametrina e simazina) por DPP em amostras de águas contaminadas com resíduos industriais e obtiveram concentrações entre 0,090 a 344,4 mg L^{-1} .

Dragunski¹³ realizou um estudo do comportamento eletroquímico da atrazina, bem como desenvolveu uma metodologia utilizando a SWV para a sua determinação em água pura e em formulações comerciais, obtendo um limite de detecção de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cabral e colaboradores¹⁴ realizaram um estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina em meio ácido utilizando a SWV combinada com o eletrodo de mercúrio. A metodologia eletroanalítica desenvolvida permitiu calcular um limite de detecção de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em amostras preparadas com água pura, valor este

*e-mail: avaca@iqsc.usp.br

que possibilita a aplicação desta metodologia na análise de traços deste herbicida em amostras ambientais.

Em um trabalho recente, Santos e colaboradores¹⁵ apresentaram a otimização da instrumentação e dos parâmetros em solução para a determinação de atrazina, em águas de rio e em formulações, por meio da SWV usando um eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE). O limite de detecção foi de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e a aplicação da metodologia em amostras de águas de rio, contaminadas com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina, mostrou recuperações no intervalo de 92 a 116%.

Diante do exposto, nota-se que na literatura não há trabalhos que relatam a determinação simultânea de diferentes herbicidas triazínicos, uma vez que no ambiente eles são normalmente encontrados juntos. Devido a esse fator que dificulta uma possível quantificação individual destes herbicidas, deve-se encontrar um meio de detectar o sinal analítico de cada substância sem a interferência de outros sinais de tal natureza. Isto pode ser conseguido pela deconvolução dos sinais eletroquímicos, técnica aplicada com frequência em espectroscopia quando há sobreposição das bandas de absorção^{16,17}.

Em eletroquímica, a deconvolução tem sido aplicada, por exemplo, para o entendimento de mecanismos de reações de redução de derivados de s-triazinas sobre o eletrodo de mercúrio^{18,19}. Especificamente em eletroanálise, existem trabalhos mostrando a aplicação de tal procedimento, podendo-se citar o trabalho de Grabaric e colaboradores²⁰ que determinaram p-nitroanilina e p-nitrotolueno (intermediários em indústrias de corantes) em uma mistura, por meio da deconvolução dos sinais obtidos por polarografia de pulso diferencial. Trabalhos realizados no nosso grupo de pesquisa mostraram com sucesso a aplicação da deconvolução em estudos voltamétricos. Codognoto²¹ mostrou uma análise da interferência de clorofênolis (2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,4-diclorofenol e o 4-clorofenol) na determinação do pentaclorofenol usando a SWV aliada à deconvolução. Pedrosa²² também utilizou as mesmas condições para avaliar a detecção de 4-clorofenol na presença de outros clorofênolis e também na presença de íons inorgânicos.

Portanto, o objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de metodologias para a determinação simultânea de algumas triazinas por meio do procedimento de deconvolução, utilizando a SWV e o eletrodo de mercúrio, já que estas substâncias são aplicadas nas lavouras na forma de misturas.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Foram preparadas soluções estoques dos herbicidas atrazina (Ciba Geigy, 97,1%) e ametrina (Ciba Geigy, 98,6%) nas concentrações de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e de simazina (Herbitécnica, 99,1%) na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em uma mistura de água ultrapura (Milli-Q) e metanol (80:20). O eletrólito suporte utilizado foi o Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH das soluções foi ajustado com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Medidas eletroquímicas

As medidas voltamétricas foram realizadas em 10 mL de eletrólito suporte (Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) previamente purgado com nitrogênio super seco por 5 min para eliminação do oxigênio presente.

As curvas analíticas foram obtidas por adições de diferentes quantidades dos herbicidas ao eletrólito suporte, gerando concentrações conhecidas dos analitos. Para a realização das curvas de

recuperação, uma quantidade conhecida do pesticida foi adicionada ao eletrólito suporte e, a seguir, a concentração do mesmo foi determinada pelas adições sucessivas de diversas alíquotas dos herbicidas, obtendo-se desta forma, o valor da recuperação. As medidas foram realizadas em triplicata para cada amostra.

Para o caso da mistura das triazinas (sobreposição dos picos), foi utilizado o procedimento matemático de deconvolução (Microcal Origin 6.0) para a separação dos picos, pois houve sobreposição dos mesmos. Para a mistura das triazinas também foram realizadas variações de pH e dos parâmetros da SWV, inclusive medições a altas frequências, para uma possível separação dos picos voltamétricos.

Instrumentação

A célula eletroquímica utilizada para as determinações eletroanalíticas das triazinas foi uma célula convencional de compartimento único com orifícios para encaixe dos eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) com área geométrica de $0,024 \text{ cm}^2$. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (KCl 3 mol L^{-1}) e como eletrodo auxiliar, um fio de platina. Para a realização das medidas eletroquímicas, utilizou-se o potenciostato modelo 394 EG & G Parc com eletrodo de mercúrio (Modelo 303A), interfaceado a um microcomputador utilizando o programa M-394.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinações individuais das triazinas

Inicialmente, em condições da SWV previamente otimizadas^{13,14}, foram obtidos voltamogramas individuais para a atrazina e a ametrina com o intuito de se observar a diferença entre os valores de potenciais de pico. Em ambos os casos, utilizou-se o Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2,0 como eletrólito suporte, os valores da frequência de onda quadrada (f : 100 s^{-1}), da amplitude de onda quadrada (a : 50 mV) e do incremento de varredura (ΔE_s : 2 mV). Nestas condições, a atrazina apresentou um pico de redução em $-0,95 \text{ V}$ e a ametrina, um pico de redução em $-0,96 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Devido aos valores de potenciais bem próximos, seria impossível, nestas condições, a determinação simultânea desses compostos.

Deste modo, foram realizadas variações do incremento de varredura (2 a 10 mV) para os dois compostos, com o objetivo de se conseguir a máxima diferença entre os valores de potenciais de redução. Concluiu-se que utilizando um incremento de 10 mV , houve uma maior diferença entre os valores de potenciais (60 mV), pois a atrazina apresentou um potencial de pico de $-0,98 \text{ V}$ e a ametrina, um potencial de pico de $-1,04 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Isto sugere a possibilidade de separação dos picos da atrazina e da ametrina em uma mistura pelo procedimento matemático de deconvolução, visto que a menor diferença de potenciais de picos que permite a aplicação eficiente da deconvolução de picos é de 60 mV . As curvas analíticas individuais para a atrazina e a ametrina nas condições de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2,0, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ (condição de maior diferença entre os potenciais de redução dos compostos) estão mostradas na Figura 2. É necessário observar que a intensidade de corrente dos voltamogramas (Figuras 2-5) se refere à diferença (ΔI_p) entre a corrente direta (catódica) e a corrente reversa (anódica). No caso das triazinas, ΔI_p é igual à corrente direta referente ao processo de redução, não tendo contribuições da corrente reversa, justificando o valor negativo de ΔI_p .

A simazina é aplicada na agricultura na forma de misturas com vários pesticidas, inclusive outras triazinas. Diante disso, julgou-se necessário realizar o estudo eletroanalítico da simazina por SWV para

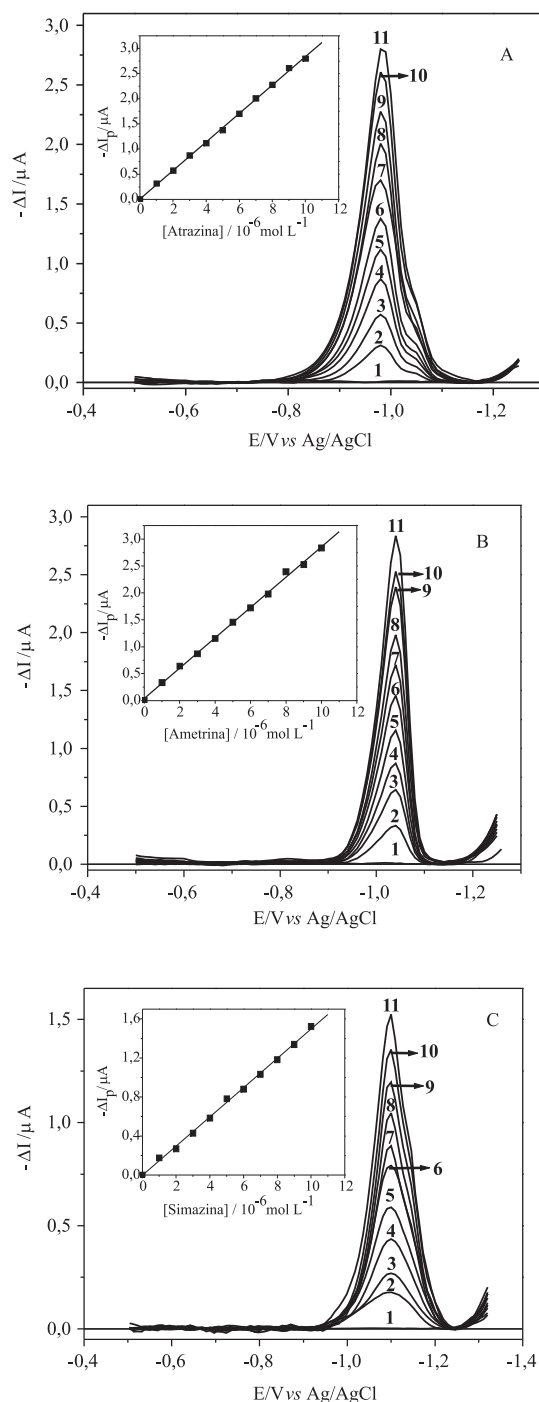


Figura 2. Voltamogramas de onda quadrada para a atrazina (A), ametryn (B) e simazina (C) em diferentes concentrações: 0,0 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 4,0 (5); 5,0 (6); 6,0 (7); 7,0 (8); 8,0 (9); 9,0 (10) e 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (11). Inserções: Dependência das intensidades de corrente dos picos dos herbicidas com as concentrações analisadas. Condições para a atrazina e ametryn: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a pH 2,0, f = 100 s⁻¹, a = 50 mV, ΔE_s = 10 mV. Condições para a simazina: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a pH 3,5, f = 100 s⁻¹, a = 30 mV, ΔE_s = 10 mV

obtenção da melhor resposta voltamétrica sobre o HMDE, assim como analisar a possibilidade de quantificação deste composto em uma mistura com a atrazina. A simazina em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ a um valor de pH = 3,5 apresentou somente um pico de redução em torno de -1,1 V vs Ag/AgCl, característico de um sistema irreversível⁷.

O desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica para a detecção da simazina por SWV baseou-se na otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta voltamétrica, tais como o pH do eletrólito suporte e os parâmetros da SWV (*f*, *a* e Δ*E*_s). Os valores otimizados de pH e dos parâmetros da SWV para a redução da simazina foram: pH 3,5, *f*: 100 s⁻¹, *a*: 30 mV e Δ*E*_s: 10 mV.

Estabelecidas as melhores condições para a determinação do pico de redução da simazina, foi construída uma curva analítica para o composto e incluída na Figura 2. Nesta mesma figura, as inserções correspondem às curvas analíticas para cada triazina individualmente. Observou-se que nos três casos as intensidades de corrente dos picos aumentam proporcionalmente com o aumento de concentração e que não ocorrem deslocamentos nos potenciais de picos no intervalo de concentrações estudado (1,0 a 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹).

Para a determinação do Limite de Detecção (LD) e do Limite de Quantificação (LQ) utilizou-se o desvio padrão da média aritmética das correntes de 8 voltamogramas do branco medidas no mesmo potencial dos picos voltamétricos de redução da atrazina, da ametryn e da simazina, e as relações²³:

$$LD = 3 S_B / b \quad (1)$$

$$LQ = 10 S_B / b \quad (2)$$

onde *S_B* é o desvio padrão da média aritmética e *b*, o valor do coeficiente angular de cada curva analítica.

Os valores de LD obtidos foram 1,73 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (3,7 μg L⁻¹) para atrazina, 1,89 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (4,3 μg L⁻¹) para a ametryn e de 3,70 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (7,5 μg L⁻¹) para a simazina. Os valores das regressões lineares para tais curvas individuais e os limites de detecção e de quantificação estão incluídos na Tabela 1.

A repetibilidade das medidas foi determinada por medidas sucessivas de 3 soluções diferentes de atrazina, ametryn e simazina nas faixas de concentração das curvas analíticas, obtendo-se desvios-padrão relativos (coeficiente de variação) menores que 2, 1,8 e 1,4%, respectivamente.

Deconvolução dos sinais voltamétricos da atrazina e da ametryn em uma mistura

Nas condições de maior diferença entre os valores de potenciais de redução da atrazina e da ametryn, foram efetuadas medidas para analisar a possibilidade da determinação simultânea destes compostos. Desta forma, uma mistura de atrazina e ametryn foi avaliada por SWV. O resultado obtido, como esperado, não mostrou a formação de dois picos separados. Ao invés disso, houve a formação de um único pico de redução com perfil alargado (Figura 3) com potencial de pico em torno de -1,0 V vs Ag/AgCl, indicando a impossibilidade da determinação simultânea das triazinas apenas usando a SWV.

Assim, uma alternativa para a determinação simultânea destes herbicidas é o emprego do procedimento de deconvolução. O software comercial Origin 6.0 foi escolhido para proceder ao tratamento matemático da deconvolução dos picos, utilizando a ferramenta de análise gaussiana.

Para efetuar a deconvolução dos picos determina-se inicialmente a quantidade de picos que se espera encontrar. Após esta etapa, é fixado o potencial de pico de cada composto separadamente e aplica-se a análise Gaussiana para o tratamento matemático, que resultará nos picos deconvoluídos. A Figura 3 apresenta o voltamograma de onda quadrada obtido para a mistura da atrazina e da ametryn, os picos deconvoluídos para cada composto e o voltamograma referente à soma das correntes dos picos deconvoluídos.

Tabela 1. Resultados das regressões lineares das curvas analíticas, valores dos limites de detecção e de quantificação e porcentagens de recuperações para os compostos individuais e na forma de misturas (atrazina e ametrina)

Parâmetros	Atrazina	Ametrina	Simazina	Atrazina ¹	Ametrina ²
r	0,9995	0,9989	0,9990	0,9987	0,9968
S _B (A)	1,63 x 10 ⁻⁹	1,77 x 10 ⁻⁹	1,85 x 10 ⁻⁹	1,71 x 10 ⁻⁹	1,67 x 10 ⁻⁹
b (A/mol L ⁻¹)	2,83 x 10 ⁻¹	2,81 x 10 ⁻¹	1,50 x 10 ⁻¹	2,29 x 10 ⁻¹	1,74 x 10 ⁻¹
LD (µg L ⁻¹)	3,7	4,3	7,5	4,8	6,5
LQ (µg L ⁻¹)	12,4	14,3	24,9	16,1	21,8
Recup. (%)	97,4 ± 1,2	96,6 ± 1,5	97,8 ± 1,6	114,7 ± 2,1	87,2 ± 2,0

¹ na presença de 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de ametrina; ² na presença de 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de atrazina

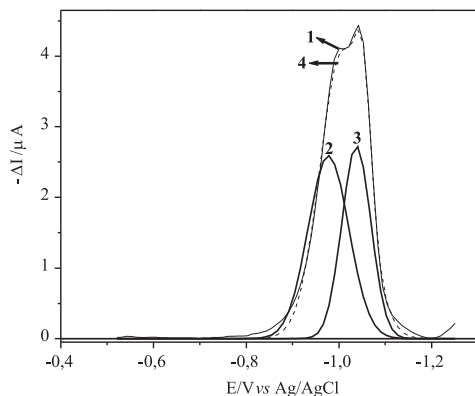


Figura 3. Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a mistura da atrazina e da ametrina em uma concentração de 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ para cada composto. Curva experimental (linha contínua, 1), curvas resultantes da deconvolução para a atrazina (2) e para a ametrina (3) e curva referente à soma das correntes dos picos deconvoluídos 2 e 3 (linha tracejada, 4). Condições: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH = 2,0, f = 100 s⁻¹, a = 50 mV, ΔE_s = 10 mV

Diante da separação dos picos dos compostos pela deconvolução, este procedimento foi utilizado na construção de curvas analíticas para a mistura da atrazina e ametryn. Os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a mistura atrazina – ametryn em diferentes concentrações de atrazina (1,0 a 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹) e mantendo fixa a concentração da ametryn (3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹) estão apresentados na Figura 4. Os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a mistura em diferentes concentrações de ametryn (1,0 a 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹) e mantendo fixa a concentração da atrazina (3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹) estão apresentados na Figura 5.

Para cada voltamograma das Figuras 4 e 5 foi aplicado o procedimento de deconvolução como realizado na Figura 3. Isto gerou dois picos deconvoluídos em cada voltamograma, o primeiro pico em -0,98 V, referente à atrazina e o segundo pico em -1,04 V referente à ametryn. Para a construção da curva analítica em diferentes concentrações de atrazina na presença de uma concentração fixa de ametryn, registraram-se os diferentes valores de corrente para o pico da atrazina. Seguindo o mesmo procedimento, foi construída uma curva analítica para a ametryn na presença da atrazina.

As inserções nas Figuras 4 e 5 correspondem às curvas analíticas para a mistura dos compostos após a deconvolução em comparação às curvas para cada composto individualmente extraídas da Figura 2. Na Tabela 1, também estão incluídos os valores de LD e de LQ e os resultados das regressões lineares das curvas analíticas dos compostos na forma de misturas obtidas por SWV após a aplicação da deconvolução.

Na aplicação do procedimento de deconvolução para a construção da curva analítica para a atrazina na presença de 3,0 x 10⁻⁶ mol

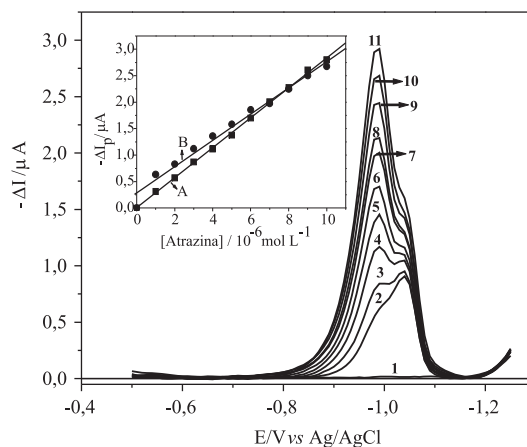


Figura 4. Voltamogramas de onda quadrada para a mistura atrazina – ametryn mantendo fixa a concentração de ametryn em 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2-11) com variação da concentração de atrazina: 0,0 (ambos os compostos) (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 4,0 (5); 5,0 (6); 6,0 (7); 7,0 (8); 8,0 (9); 9,0 (10); 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (11). Inserção: Curvas analíticas para atrazina pura (A) e para a atrazina na presença de 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de ametryn após a deconvolução (B). Condições experimentais iguais às utilizadas na Figura 3

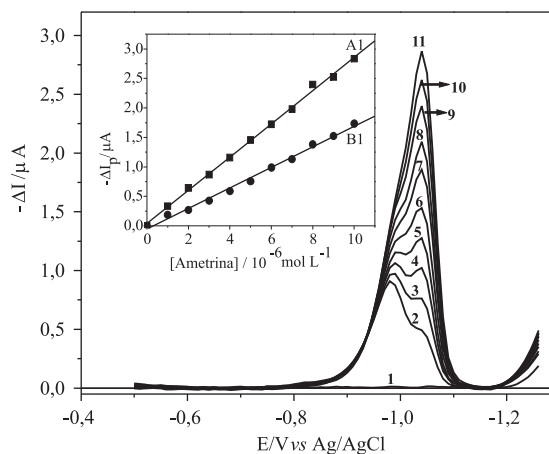


Figura 5. Voltamogramas de onda quadrada para a mistura atrazina – ametryn mantendo fixa a concentração de atrazina em 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (2-11) com variação da concentração de ametryn: 0,0 (ambos os compostos) (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,0 (4); 4,0 (5); 5,0 (6); 6,0 (7); 7,0 (8); 8,0 (9); 9,0 (10) 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (11). Inserção: Curvas analíticas para a ametryn pura (A1) e para a ametryn na presença de 3,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de atrazina após a deconvolução (B1). Condições experimentais iguais às utilizadas na Figura 3

L⁻¹ de ametryn, as correntes calculadas para a atrazina no intervalo de concentração de 1,0 a 6,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ foram maiores que as

correspondentes ao composto individual (Figura 4, curva B na inserção). Isto é devido à interferência da “cauda” do pico da ametrina na região de potenciais onde é calculada a corrente da atrazina, gerando assim uma curva analítica que não se inicia na origem dos eixos. No entanto, em altas concentrações da atrazina ($7,0$ a $10,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), a interferência da ametrina sobre o pico da atrazina é mínima.

É importante ressaltar que, apesar das curvas individuais para as triazinas (Figura 2) apresentarem formas relativamente diferentes em relação a curvas gaussianas simétricas em forma de sino, na mistura da atrazina e da ametrina, após a deconvolução, se obtêm picos com estes perfis, gerando resultados satisfatórios.

Os valores dos LD_s obtidos para a atrazina e para a ametrina individualmente mostraram-se maiores que os valores obtidos em trabalhos encontrados na literatura. Contudo, o valor do LD para a simazina é inferior ao valor encontrado no trabalho de Bilewicz e colaboradores¹¹, que utilizando a DPV, obtiveram um limite de detecção de $20,2 \mu\text{g L}^{-1}$. As metodologias eletroanalíticas de determinação simultânea da atrazina e da ametrina apresentaram valores de LD_s bastante satisfatórios, mesmo sendo estes maiores que os obtidos para os compostos individuais.

Todos os valores de LDs encontrados, tanto para as três triazinas individuais quanto para as misturas da atrazina e da ametrina, estão dentro dos limites máximos de resíduos (LMR_s) de triazinas permitidos. Por ex., em cana-de-açúcar, a ANVISA²⁴ recomenda um máximo de $250 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ppb) para a atrazina, $50 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para a ametrina e de $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a simazina. Estes valores de LDs também estão dentro do LMR_s de pesticidas em geral presentes em efluentes industriais permitidos pelo CONAMA ($50 \mu\text{g L}^{-1}$)²⁵.

Estudo da mistura atrazina e simazina

A atrazina e a simazina em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH} = 2,0$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$ apresentaram valores de potenciais de redução bem próximos, $-0,98 \text{ V}$ para a atrazina e $-1,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl para a simazina. Desta forma, uma mistura desses compostos avaliada por SWV mostrou a formação de um único pico em aproximadamente $-1,0 \text{ V}$, que ao contrário da mistura atrazina e ametrina, não apresentou um perfil alargado. Essa proximidade nos valores dos potenciais impossibilita a determinação simultânea da atrazina e da simazina apenas usando a SWV.

Na tentativa de se conseguir uma maior diferença entre os valores de potenciais de pico da atrazina e da simazina, foram realizados estudos da variação do pH, da frequência (altas frequências: $300\text{--}4000 \text{ s}^{-1}$), da amplitude e do incremento de varredura para ambos os compostos separadamente. Observou-se que não houve diferenças significativas (maior que 20 mV) entre os valores de potenciais referentes aos processos de redução da atrazina e da simazina. Sendo assim, para uma mistura de atrazina e de simazina, em todas as condições estudadas, houve a formação de um único pico voltamétrico sem deformações, que mostrasse a possibilidade de identificação de dois picos. Com isso, foi impossível a aplicação do procedimento matemático de deconvolução e conseqüentemente, a separação dos picos de redução dessas triazinas.

Experimentos de recuperação das triazinas individuais e da mistura atrazina – ametrina

Após a obtenção das curvas analíticas para as triazinas individuais e para a mistura atrazina-ametrina, foram realizados os testes de recuperação. Os resultados obtidos referentes a esses testes encontram-se incluídos na Tabela 1.

As porcentagens de recuperação dos herbicidas individuais em

água pura a um determinado nível de concentração da curva analítica ($3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) mostraram-se satisfatórias. Os resultados da recuperação dos herbicidas na forma de misturas ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de atrazina na presença de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de ametrina e vice-versa) apresentaram valores distintos. As curvas de recuperação para as misturas foram obtidas conforme a construção das curvas analíticas para cada caso após a deconvolução.

Enquanto a porcentagem de recuperação para a ametrina na presença de atrazina apresentou um valor próximo a 90%, a porcentagem de recuperação da atrazina na presença de ametrina apresentou um valor acima de 100%. Isto se justifica pela maior intensidade de corrente do herbicida atrazina em relação a intensidades de corrente da triazina individual, alterando a inclinação da curva de recuperação. Conseqüentemente, recuperou-se uma maior quantidade de herbicida, se comparado à concentração inicial analisada na célula eletroquímica. Entretanto, de acordo com o trabalho de Brito e colaboradores²⁶, nesta faixa de concentração estudada ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), o intervalo de recuperação aceito deve estar entre 60-115%. Diante de níveis de recuperação satisfatórios para todos os casos, as metodologias propostas são adequadas para aplicações em amostras de interesse.

CONCLUSÕES

Nas condições voltamétricas otimizadas, a atrazina e a ametrina apresentaram picos de redução bem definidos em valores de potenciais bem próximos, ocorrendo em uma mistura, a formação de um único pico voltamétrico com perfil alargado. O uso do procedimento de deconvolução possibilitou a separação dos dois picos voltamétricos e, conseqüentemente, a quantificação de um herbicida na presença do outro, com valores de LD compatíveis com a legislação atual. Adicionalmente, a metodologia proposta pode ser aplicada no controle de qualidade de formulações comerciais desses herbicidas.

Já no caso da simazina, não foi possível conseguir a separação de seu pico voltamétrico com aquele da atrazina devido à proximidade dos mesmos. Entretanto, sua determinação individual é muito adequada com a metodologia desenvolvida.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas e apoios financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS

- Coutinho, C. F. B.; Tanimoto, S. T.; Galli, A.; Garbellini, G. S.; Takayama, M.; Amaral, R. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio-Ambiente* **2005**, *15*, 65.
- Pacáková, V.; Jiskra, J.; *J. Chromatogr. A* **1996**, *754*, 17.
- Pinto, G. M. F.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *869*, 463.
- Pozzebon, J. M.; Queiroz, S. C. N.; Jardim, I. C. S. F.; *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2003**, *26*, 781.
- Lanchote, V. L.; Bonato, P. S.; Cerdeira, A. L.; Santos, N. A. G.; De Carvalho, D.; Gomes, M. A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2000**, *118*, 329.
- Galli, A.; Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105.
- Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 81.
- Souza, D.; Codognoto, L.; Malagutti, A. R.; Toledo, R. A.; Pedrosa, V. A.; Oliveira, R. T. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 790.
- Benadikova, H.; Kalvoda, R.; *Anal. Lett.* **1984**, *17*, 1519.
- Lippolis, M. J.; Concialini, V.; *Talanta* **1988**, *35*, 235.
- Bilewicz, R.; Glodowski, S.; Kublik, Z.; *Chem. Anal.* **1992**, *37*, 211.
- Ignjatovic, L. M.; Markovic, D. A.; Veselinovic, D. S.; Besic, B. R.; *Electroanalysis* **1993**, *5*, 529.
- Dragunski, J. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.

14. Cabral, M. F.; Souza, D.; Alves, C. R.; Machado, S. A. S.; *Eclét. Quím.* **2003**, *28*, 41.
15. Santos, L. B. O.; Abate, G.; Masini, J. C.; *Talanta* **2004**, *62*, 667.
16. Frost, R. L.; Erickson, R. L.; Weier, M. L.; Carmody, O.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 829.
17. Frost, R. L.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 1439.
18. Ortiz, R.; Higuera, M. J.; Galvín, R. M.; Mellado, J. M. R.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E419.
19. Pérez, R.; Galvín, R. M.; Mellado, J. M. R.; Montoya, M. R.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E389.
20. Grabaric, Z.; Grabaric, B. S.; Esteban, M.; Casassas, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 227.
21. Codognoto, L.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.
22. Pedrosa, V. A.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Anal. Lett.* **2006**, *39*, 1955.
23. Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 844.
24. http://www.anvisa.gov.br/divulga/consulta/2002/34_2002.htm, acessada em Fevereiro 2006.
25. <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Agosto 2006.
26. Brito, N. M.; Junior, O. P. A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L.; *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio-Ambiente* **2003**, *13*, 129.