
QUANTIFICAÇÃO DE PESTICIDAS UTILIZANDO TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

OLIVEIRA, R. T. S¹

SUMMARY: The aim of this work is to discuss some selected application of square wave voltammetry published in the last years. The application focused here cover several electroanalytical fields as the determination of pesticides, metals and others environmental pollutants. These new methodology are simple, fast and sensitivity when compared with the traditional ones such as chromatography and spectrophotometry.

Keywords: Square Wave Voltammetry. Electroanalysis. Pesticides.

INTRODUÇÃO

Desde a antigüidade, quando o homem começou a desenvolver a agricultura, surgiram pragas que acabavam por destruir uma parcela significativa da plantação. Dessa maneira, surgiu uma preocupação em controlar esse problema e, desde então, iniciou-se o uso de certas substâncias tóxicas naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas, que eram eficazes no combate de certas pragas. Iniciou-se, então, a era dos pesticidas, que hoje são representados por diversas classes, como os organoclorados, organofosforados, picloram, carbamatos, etc. Mesmo com todos os esforços realizados para desenvolver métodos alternativos de controle às pragas, como o controle biológico, nada indica que, num curto prazo de tempo, os pesticidas sejam substituídos por qualquer um desses métodos alternativos. Isto porque a necessidade de produção agrícola em grande escala, para satisfazer o crescente consumo de alimentos, torna esses métodos, por natureza lentos e limitados, ferramentas apenas parciais na solução desse problema. Segundo o Ministério da Saúde e a Fundação Osvaldo Cruz (Fiocruz) [1], o número de mortes causadas por agroquímicos (pesticidas) subiu de 143, em 1997, para 181 em 1998. Dos 79366 casos de intoxicação registrados pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINTOX), em 1995, 5268 (6,6 %) estavam relacionados com defensivos agrícolas.

Os casos de mortes por agroquímicos perdem para os provocados por medicamentos (28%), animais peçonhentos (24%), produtos de limpeza doméstica (7,5%) e produtos

¹ Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos - Departamento de Química Universidade Federal de São Carlos – C.P.: 676-13560-970 São Carlos – SP- Brasil

químicos industriais (6,7%). Entretanto, estão à frente de outros produtos tóxicos, como raticidas (3,7%), plantas tóxicas (2,2%) e alimentos deteriorados (0,9%).

O sudeste do país é o campeão das intoxicações por venenos agrícolas, com 2596 casos e 31 mortes registrados em 1997. Em seguida, vêm os estados do sul com 1557 casos e 66 mortes; nordeste, com 705 casos e 52 mortes; centro-oeste, com 340 casos e 27 mortes, e, norte, com 70 casos e 5 mortes. O estudo também revelou que mais da metade das intoxicações por venenos agrícolas ocorreu em pessoas com idades entre 20 a 40 anos, que representam a faixa etária da maior parte dos trabalhadores rurais.

De acordo com a Fiocruz/Sintox, estão diminuindo as intoxicações por inseticidas organoclorados (DDT e BHC, por exemplo), porque a legislação restringiu seu uso. Em compensação, porém, estão aumentando os casos relacionados aos produtos à base de organofosforados e carbamatos.

Em geral, a aplicação dos pesticidas organofosforados, por parte dos agricultores, tem ocasionado vários problemas ao meio ambiente e aos seres humanos, pois não são seguidas as normas relativas ao uso desses pesticidas, aplicando-os em grandes quantidades por hectare, logo após a colheita, sem que haja preocupação com os intervalos de segurança. Como resultado, resíduos desses pesticidas estão presentes na água e nos alimentos, intoxicando tanto o homem do campo, como também as populações urbanas, consumidores finais na cadeia alimentar. Os efeitos dos organofosforados nos seres humanos se processam principalmente pela intoxicação aguda. Eles inibem a enzima acetil-colinesterase, produzindo acúmulo de acetil-colina nas fibras nervosas, que pode levar a convulsões, paradas respiratórias e coma [2].

Portanto, torna-se necessário estudar os efeitos desses produtos e monitorar os níveis de resíduos no ambiente, de modo que sejam empregados de maneira adequada, visando a minimizar seus efeitos negativos.

Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, destacando-se a cromatografia líquida e gasosa. Tais métodos são precisos, seletivos e sensíveis, mas são também muito caros e trabalhosos, exigindo laboratórios muito bem equipados e mão-de-obra qualificada. O resultado disso é o pequeno número de análises de Química solos, águas e alimentos realizadas no Brasil, envolvendo pesticidas já divulgados disponíveis na literatura.

Técnicas eletroanalíticas também têm sido utilizadas para determinação do efeito de pesticidas em águas naturais, solos, frutas, etc

A principal vantagem desses métodos é a possibilidade de se determinar diretamente a concentração de pesticidas, sem etapas prévias de separações e pré-tratamentos [4]. A

utilização desses métodos eletroanalíticos, para determinação dos efeitos de pesticidas, iniciou-se com o trabalho realizado por Hance [5] na década de 70.

Hance realizou experimentos para verificar a resposta polarográfica de 38 pesticidas em cinco eletrólitos de suporte distinto. Antes disso, alguns trabalhos já haviam mostrado a eletroatividade em mercúrio de alguns pesticidas, como: dinitrofenóis, DNOC, Dinoseb, Diquat e algumas triazinas simétricas. O trabalho de Hance mostrou que 23 dos 38 compostos testados eram eletroativos, e aqueles que não apresentavam eletroatividade eram Dichlobenzil, Bromoxil, Chlormequat, MCPA, 2,4-D, 2,4,5 T, Chloramben, 2,3,6 -TBA , Dicamba, Asulam, Alidochlor, CDEA, Fenuron, Atraton e Endothal. Reddy e Subbalakshamma analisaram a redução eletroquímica de alguns tipos de pesticidas organofosforados em águas e em formulações comerciais, pela técnica da polarografia de pulso diferencial, e encontraram limites de detecção² da ordem de 10^{-8} mol. L⁻¹ [6].

Justamente pelo fato de os inseticidas organofosforados serem amplamente utilizados e, em alguns casos como o Diclorvos, serem eletroativos, torna-se interessante a aplicação desses métodos eletroanalíticos para monitorar os níveis desses pesticidas no ambiente. Os inseticidas organofosforados foram muito utilizados com finalidades agrícolas nos últimos 30 anos. Desde que vários inseticidas organoclorados foram proibidos por causa de evidências que demonstraram sua alta toxicidade, persistência e bioacumulação ambiental, os organofosforados tornaram-se um grupo muito importante dentre os inseticidas, devido ao seu efeito similar aos organoclorados, porém, com menor persistência, toxicidade e preço.

Dentre todas as classes de pesticidas utilizadas na agricultura, os organofosforados são os que possuem menor persistência nos solos em condições climáticas moderadas. Seu curto período de duração nos solos deve-se, principalmente, à degradação química e biológica [7 - 10], não resultando, geralmente, em grandes problemas, no que diz respeito à acumulação por longos períodos, como encontrado nos inseticidas organoclorados. Também foi evidenciada uma forte adsorção nos solos por parte dos organofosforados [11 , 12], limitando, dessa forma, sua mobilidade depois de sua aplicação [13 - 17], além do que são mais solúveis em água que os organoclorados. Então, é esperado que a incidência e quantias desses pesticidas que lixiviam no ambiente aquático, após as aplicações agrícolas, fossem menores em

² O limite de confiabilidade estatística. O limite de detecção depende de muitos parâmetros além da sensibilidade e do ruído dos dispositivos de detecção, tais como, quantidade de amostra, tempo de medida , quantidade de material presente, etc. De acordo com a IUPAC, o limite de detecção (LD), definido em termos de concentração ou quantidade, é dado por: $LD = K.SB/S$, onde S = sensibilidade do método, S_B = desvio padrão das medidas do branco e K = constante numérica (valor recomendado pela IUPAC, $K = 3$). detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada com um nível de

comparação com os organoclorados [18]. Como exemplo, pode-se citar que Frank et al. [19 - 21] encontraram inseticidas organofosforados em águas correntes de 11 bacias agrícolas do sul de Ontário (Canadá). Os autores mostraram que, embora aproximadamente 11 Kg desses inseticidas tenham sido utilizados para propósitos agrícolas nas áreas estudadas, somente 7 g puderam ser recuperados das águas [20]. Dessa maneira, sua baixa taxa de contaminação foi atribuída a muitos fatores, como condições climáticas, tipos de solos e adsorvidade, grau de degradação e lixiviabilidade desses pesticidas no ambiente aquático, que podem influenciar sua permanência.

A composição do solo pode ser o fator mais importante na persistência dos organofosforados, devido à sua interação com a matéria orgânica existente [22,23]. Os resíduos dos inseticidas organofosforados foram encontrados em níveis muito baixos em solos minerais, inclusive sem efeito acumulativo [24,25], mas o mesmo não foi observado em solos com alto teor de matéria orgânica [26-28]. Miles et al [23-29], recentemente, relataram níveis significantes de pesticidas organofosforados em solos orgânicos (lixo). Esses resíduos persistem, embora não possam ser transportados para plantas ou outras localidades [30,31]; portanto, não causam sérios problemas ao ambiente, a menos que sejam transportados por sistemas de drenagem, quando alguns podem persistir amplamente e outros degradar, de acordo com suas propriedades físico-químicas [23,25]. Em um período de 4 anos, estudaram-se esses pesticidas presentes na água drenada, e observou-se que suas concentrações aumentaram, durante o verão com chuvas, e seus resíduos foram encontrados, tanto na água como em sedimentos, devido à sua não deterioração durante o inverno [32]. Estudos realizados com relação à velocidade de hidrólise dos organofosforados indicaram que estes são mais lábeis que os organoclorados; entretanto, em alguns casos, sua deterioração, em águas dos rios, pode ocorrer em velocidades relativamente baixas [32,33]. Em geral, sua utilização é preferível com relação a outras classes de pesticidas, justamente por causa de sua persistência relativamente baixa no ambiente, e alta eficiência. Dessa forma, os organofosforados são intensamente utilizados em áreas de cultivo, podendo levar à sua acumulação em alguns tipos de solos e águas.

Em virtude dos efeitos negativos causados pelos pesticidas, torna-se importante o desenvolvimento de metodologias adequadas para a determinação de sua presença no ambiente.

A Tabela 1 apresenta uma revisão da determinação de diversos pesticidas, analisados por técnicas eletroanalíticas, e seguem, em anexo, os nomes desses segundo a IUPAC.

Tabela 1- Exemplos de aplicação das técnicas voltamétricas em estudos de pesticidas

PESTICIDAS	TÉCNICA	AMOSTRA	REFERÊNCIA
Chloramp	Polarografia DC	Água, Solo e Grãos de Milho Seco	34
2,6 dinitroaminas	Polarografia DC	Etanol/Água	35
Picloram	DPP	Água	36
Herbicidas derivados do 2,4 D	DPP	Águas de Irrigação	37
Bendiocarb	DPP	Solo	38
Menazon	Polarografia DC	Metanol/Água	39
Atrazina, Prometrina e Simazina	DPP	Água	40
Metilparation, Parat ion, Dicapton e Fenitroton	AdSV	Água	41
Pirimidicarb	DPP	Água	42
Carbaril e Carbofurano	DPP	Formulações: (Furagrex e Sadicloril)	43
Resíduos Piretróides	DPP	Grãos de Trigo e Milho	44
Paraquat e Diquat	SWV	Água	45
Nitropesticidas	Polarografia DC FSCPV	Etanol/Água; Metano/Água	46

DC: Polarografia de corrente direta; DPP: Polarografia de pulso diferencial; AdSV: Voltametria adsorptiva de redissolução;

SWV : Voltametria de onda quadrada; FSDPV: Voltametria de pulso diferencial em varredura rápida.

Atualmente, uma das técnicas eletroanalíticas que está sendo utilizada com maior frequência é a voltametria de onda quadrada, devido à rapidez de análise e facilidade para realização da medida, não havendo necessidade de prévia separação do analito, neste caso, pesticidas, sendo que estes podem ser quantificados na própria matriz onde se encontram.

1 VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

A técnica de voltametria de onda quadrada consiste em aplicar um potencial a um eletrodo na forma de uma onda quadrada, e esta representa uma função monotônica (Figura 1-A), superposta a uma função periódica de amplitude E_{sw} (Figura 1-B), dando origem à onda quadrada apresentada na Figura 1-C.

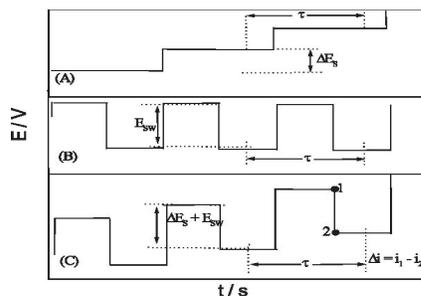


Figura 1- Representação esquemática de uma onda quadrada (A) Função monotônica de período τ com incremento de varredura E_s , (B) Função periódica de amplitude E_{sw} , (C) função resultante da sobreposição de (A) e (B).

E_{sw} é a amplitude do pico de potencial, t é o período, $D E_s + E_{sw}$ é a altura do pulso de potencial e E_s é o incremento de varredura. Dessa forma, o período t da onda quadrada mantém-se constante entre as cristas desta. Os valores de E_s e E_{sw} são tipicamente $10/n$ mV e $50/n$ mV, para um valor $t = 10$ ms, onde n é o número de elétrons transferidos no processo em estudo. Com isso, mede-se corrente (I) como função do potencial aplicado (E), onde aparecem a corrente direta, inversa e resultante. Isso pode ser expresso através da equação 1:

$$I_{res} = I_{dir} - I_{rev} \quad \text{(Equação 1)}$$

A Figura 2 mostra o esboço de um voltamograma de onda quadrada, em que podem ser evidenciadas as variáveis de corrente, onde n representa a corrente resultante, f a corrente direta, e r , a corrente reversa. Neste caso, utiliza-se a relação de corrente resultante, devido à sua maior magnitude, sendo que essa e as demais correntes são funções lineares do aumento da concentração (Equação 2), como mostra a Figura 3.

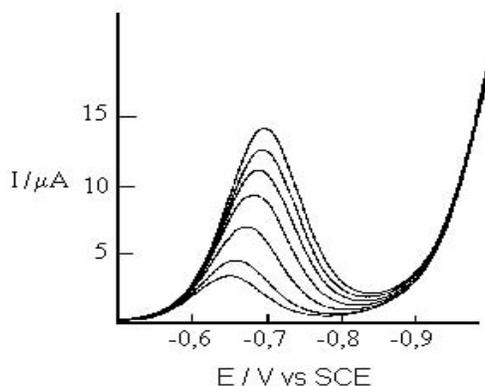


Figura 2- Voltamograma de onda quadrada da corrente resultante vs potencial para redução de um composto exemplo como função do aumento da concentração.

A voltametria de onda quadrada permite, também, obter limites de detecção próximos a 10^{-8} mol.L⁻¹, cujos valores são comparáveis com métodos cromatográficos.

Com a diminuição do período, aumenta-se a sensibilidade da técnica, pois a corrente de pico é inversamente proporcional a este.

$$\Delta I_p = 0,928 n F A C (2 D_r / p t)^{1/2} \quad \text{(Equação 2)}$$

ΔI_p - Variação da corrente de pico

n- Número de elétrons envolvidos no processo

A- Área do eletrodo

F- Constante de Faraday

D - Coeficiente de difusão

r

τ - Período

C - Concentração da espécie eletroativa no seio da solução

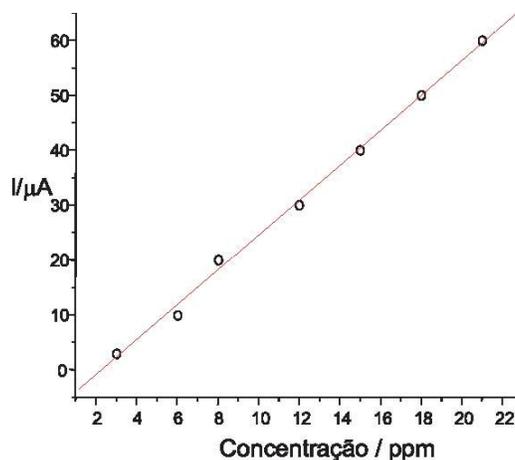


Figura 3- Representação esquemática da corrente de pico versus concentração de um composto exemplo.

Portanto, aplicando-se o método da adição padrão, pode-se determinar a concentração de pesticidas e de quaisquer outras moléculas que apresentem atividade eletroquímica sobre eletrodos. Uma das aplicações conhecidas dessa técnica se encontra na determinação de metais (íons em solução), sendo o método mais rápido e preciso, quando se quer realizar especiações e quantificações [1]. Um outro exemplo da bem sucedida aplicação dessa técnica foi dado por *Oliveira et al.* [2], na determinação dos pesticidas Diclorvos (DDVP) e Fenitrothion em águas puras e naturais, contaminadas intencionalmente com traços destes.

2 EXPERIMENTAL

As análises foram realizadas por meio de soluções preparadas a partir de uma solução em estoque de sulfato de sódio (0,5 M), em pH, entre 4,5 a 5,0, contendo os pesticidas, cuja concentração foi de $1,0 \times 10^{-5}$ M. A partir destas soluções estoque, realizou-se a adição padrão de alíquotas de 200 μL em uma solução do branco (10 mL), purgandose estas soluções durante 10 minutos com N_2 (White Martins). As voltametrias de onda quadrada foram feitas com o auxílio de um Analisador Polarográfico EG&G PARC modelo 384B, acoplado a um eletrodo de gota suspensa de mercúrio EG&G PARC modelo 303. As condições para os experimentos voltamétricos foram otimizadas para os seguintes parâmetros: $E = 0,0$ V; $E = -1,2$ V para o diclorvos e $E = 0,0$ V até $E = -0,6$ V para o fenitrothion; frequência f da onda quadrada de 100 Hz, amplitude de pulso de 50 mV e incremento de varredura de 2 mV.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3

As respostas voltamétricas de onda quadrada para a redução eletroquímica de ambos os pesticidas, em diversas concentrações, são apresentadas na Figura 4, (a) para o fenitrothion e (b) para o DDVP.

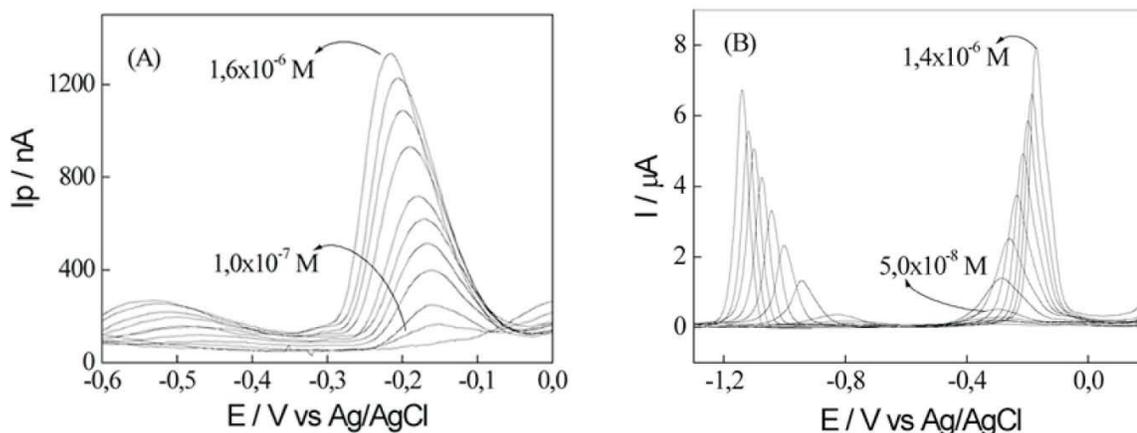


Figura 4- Voltamograma de onda quadrada da corrente resultante vs potencial para redução para (a) Fenitrothion e (b) DDVP.

Pode-se observar, para o Fenitrothion, a presença de um único pico referente ao processo de redução, e este se mostra linear com o aumento da concentração, sendo que seu limite de detecção chegou a $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Neste caso, não foram realizados testes de recuperação. No caso do pesticida DDVP, podem-se observar dois picos distintos, sendo que

ambos se mostraram lineares com o aumento da concentração; entretanto, para a realização do tratamento estatístico, escolheu-se o pico localizado em potencial mais negativo, pois este apresentou um coeficiente de correlação próximo de 1. Este pico de redução também foi escolhido, devido ao fato de que, em potenciais mais positivos, há a influência de reações concorrentes na interface do eletrodo, mascarando assim o resultado obtido. Os limites de detecção para o DDVP foram 10^{-8} mol.L⁻¹ para água pura, $2,5 \cdot 10^{-8}$ e $3,0 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ para águas naturais (riachos com alto índice de poluentes da cidade de São Carlos). Deste modo, não ocorreram mudanças significativas em termos de limites de detecção para o DDVP, quando este se encontrava em meio de interferentes (poluentes). A tabela 2 mostra os resultados das curvas de recuperação para o DDVP em águas puras e naturais.

Tabela 2. Resultados de regressão linear das curvas de recuperação para o DDVP, obtidos em amostras de águas puras e naturais (riachos com altos índices de resíduos industriais e domésticos).

AMOSTRA ÁGUA	QUANTIDADE ADICIONADA $\mu\text{g.L}^{-1}$	QUANTIDADE MÉDIA ENCONTRADA $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$	RECUPERAÇÃO MÉDIA
PURA	85	79,45	93,97
NATURAL (MAIOR NÍVEL DE POLUENTES)	85	69,33	81,56
NATURAL	85	70,41	82,84

Como podem ser evidenciados na tabela 2, os resultados apresentados pelas curvas de recuperação mostram valores melhores do que os esperados, uma vez que os níveis de contaminação (proposital) estão em níveis de traços, quando se esperaria que as curvas de recuperação apresentassem valores inferiores aos obtidos, devido aos interferentes presentes nas amostras dos riachos poluídos por rejeitos industriais e domésticos. Desse modo, as técnicas eletroanalíticas apresentaram-se como uma excelente técnica para análise desses tipos de substâncias, devido à sua alta reprodutibilidade e rapidez de análise.

CONCLUSÃO

As técnicas eletroanalíticas mostraram-se muito eficientes na determinação dos pesticidas Fenitrothion e DDVP, podendo-se, desse modo, aplicar a técnica de voltametria de onda quadrada para a determinação de ambos, em matrizes naturais aquáticas, uma vez que, neste trabalho, já se encontra desenvolvida toda a metodologia para suas determinações. Portanto, conclui-se que a voltametria de onda quadrada é um método rápido e preciso para analisar moléculas com eletroatividade comprovada.

REFERÊNCIAS

- BORN, W. R. The disappearance of dimethoate from soil. **J. Econ. Entomol.**, v.57, p. 798, 1964.
- BOURQUE, C. L.; M. M. DUGUAI; GAUTREAU, Z. M. The determination of Reductible Pesticides by Adsorptive Stripping Voltammetry. **Int. J. Analytical Chemistry.** v. 37, p. 187-197. 1989.
- BRAUN, H. E; FRANK, R. Organochlorine and organophosphorus insecticides: Their use in eleven agricultural Watershed and their loss to stream waters in southern Ontario, Canada , **Science of the Total Environment**, v.15, p.169, 1980.
- CAREY, A. E; DOUGLAS, P, TAI, H, MITCHELL, W. G, AND WIERSMA, G. B, Pesticide residue concentration in soil of five United States cities, 1971- Urban soil monitoring program, **J. Pest. Monit.**, v.13, p.17, 1979
- CHILSHOLM, D, MACPHEE, A. W, AND MACEACHERN, C. R. Effects of repeated applications of pesticides to soil, **Can. J.Agric. Sci.**, v.35, p.433, 1955.
- CORBINI, G; BIONDI, C; PROIETTI, D; DREASSI, E, CORTI, P. Polarographic Determination of Total Pirethroid Residues in Stored Cereals. **Analyst**, v. 118, p.183-187, 1993.
- CROCHETT, A . B. *et al.* Pesticide residue level in soil and crops, FY- 70- National soil monitoring program(II) , **Pest. Monit. J.**, v. 8, p.69, 1974.
- FILIMONOVA, M. M; GORBUNOVA, V. E. Polarographic Determination of Chloramp (potassium 4 amino- 3, 5, 6 trichloropicolinate) in Water, Soil, and Plants. **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, v. 28, p.1184-1187,1973.
- FRANK, R; BRAUN, H. E, AND HOLDRINET, M. V. H. Residues from past use of organochlorine and PCB in waters draining eleven agricultural waterssheld in southern Ontario, 1975-1977, **Science of the Total enviroment, submitted**, 1979.

FRANK, R; BRAUN, H. E, AND HOLDRINET, M. V. H, RIPLEY, B. D, ONN, D, AND COOK, R. Stream Flow Quality- Pesticides in Eleven Agricultural Watershed in Southern Ontario, Canada, 1974, 1977, **International Joint Commission**, Windsor, Ontário, 1978.

FRANK, R; BRAUN, H. E; ISHIDA, K, AND SUDA, P. Persistence organic and inorganic pesticides residues in orchard soil and vineyards of southern Ontario , **Can. J. Soil Sci.**, v.56, p. 463, 1976.

FRANK, R. et al . Agricultural and Water quality in the Canadian Great Lakes Basin. Use the pesticides in eleven agricultural watersheds and their presence in stream water, **J. Environ. Qual.**, 1975, 1977, 1980.

GRAHAM-BRYCE, I. J. Diffusion of organophosphorus insecticide in soils, **J. Sci. Food Agric.**, v.20, p. 489, 1969.

GUENZI, W, Ed. **Pesticides in soil and water**, soil Science Society of America, Madison, Wis., 1974.

GUIBERTEAU, A; DÍAS, T. G; SALINAS, F; ORTIZ, J. M. Indirect Voltammetric Determination of Carbaril and Carbofuran Using Partial Least Squares Calibration. **Analytica Chimica Acta.** v.305, p. 219-226, 1995.

HARRIS , C. R; CHAPMAN, R. A, AND MILES, J. R W. Insecticide residues in soil in fifteen farm in southwestern Ontario, 1964- 1974, **J. Environ, Sci. Healt**, v. 12 ,p. 163, 1977

HARRIS, C. R. Influence of soil type and soil moisture on the toxicity of insecticides in soil to insects, **Nature (London)**, v.202, p. 724, 1964.

HARRIS, C. R. AND SANS , W. W. Absorption of organochlorine insecticide residues from agricultural soils by crops used for animal feed. **Pest. Monit. J.**, v.3,p.182, 1969.

HARRIS, C. R. AND SANS , W. W. Insecticides residues in soil on 16 farms in southwestern Ontario – 1964, 1966, 1969., **Pest. Monit. J.**,v. 5, p.259, 1971.

HENCE, R. J. Polarography of herbicides : a preliminary survey. **Pesticides Science**, v. 1, p. 112-3, 1970.

HITCHMAN, L. M; RAMANATHAN, S. The Determination of a Carbamate Insectide in Soil Samples by Differential Pulse Polarography. **Analytical Chimica Acta.** v. 157, p.349-354, 1984.

KONRAD, J. G; CHESTERS, G, AND AMSTRONG, D. E. Soil degradation of malathion, a phosphorodithioate insecticide , **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**,v.33, p.259, 1969.

KOTOUCEK, M; OPRAVILOVÁ, M. Voltammetric Behavior of Some Nitropesticides at the Mercury Drop Electrode. **Analytica Chimica Acta.** v. 329, p.73-81, 1996.

LECHIEN, A. et al. Differential Pulse Polarography of Some Herbicides derived from 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, v.306, p.156-160. 1981.

LEVY, C. Agrotóxico mata mais no país. **Jornal O Estado de São Paulo**. São Paulo, 6 de out. de 1999. Suplemento agrícola, p. 12-15.

LICHTENSTEIN, E. P AND SCHULZ, K. R. The effects of moisture and microorganisms on the persistence and metabolism of some organophosphorus insecticides in soil with special emphasis on parathion, **J. Econ. Entomol.** v. 57, p.618,1964.

LIPPOLIS, M. T; CONCIALINI, V. Differential Pulse Polarographic Determination of Herbicides Atrazine, Prometrine and Simazine. **Talanta**. v. 35, p.235-236. 1988.

MENDEZ, J. H; MARTINEZ. R. C; LOPES, M. E. G.; GONZÁLES, M. C. Eletroanalytical Studies of the pesticide Menazon and Hidrolyses Products. **Analytica Chimica Acta**. v. 176, p.121-131, 1985.

MILES, J. R. W; HARRIS, C. R, AND MAY , P. Insecticides residues in organic soil on the Holland Marsh, Ontario, Canada, 1972-75, **J. Econ. Entomol.** v.71, p. 97, 1978.

MILES, J. R. W, TU, C. M, AND HARRIS, C. R. Persistence of eight organophosphorus insecticides in sterile and non-sterile mineral and organic soil, **Bull. Environ. Cont. Toxicol.** v.22, p.312, 1979.

MILES, J. R, AND HARRIS , C. R. Insecticides residues in organic soil of six vegetable growing areas in southwestern Ontario, 1976 , **J. Environ. Sci. Health**. v. 13, p.199, 1978.

MILES, J. R, AND HARRIS, C. R. Insecticide residues in water, sediment, and fish of the drainage system of the holland marsh, Ontario, Canada, 1972-75. **J. Econ. Entomol.** v.71, p.125, 1978.

OLIVEIRA R. T . S. **Dissertação (Mestrado), 2001 - Universidade de São Paulo**. Campus São Carlos.

RUPP, E. B. et al. Polarographic determination of some pesticides:Application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 40, n.10, p. 2016-21, 1992.

RUZICKA, J. H; THOMSON, J; WEALS, B. B. The gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides. II. A comparative study of hidrolises rates, **J.Chromatogr.** v.31, p.37, 1967.

SEDEÑO, P. Y. et al. Determination of Organochlorien Pesticides in Apple Samples by Differential-Pulse Polarography in Emulsified Medium. **Analytica Chimica Acta**. v.264, p.141-147, 1992. Shams, E., *Anal. Lett.* 2000, 33, 465.

SHAROM, M. S; MILES, J. R. W; HARRIS, C R. and MCEWEN, F. L. Behavior of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil sediment, **Water Res.** v. 14, p.1095, 1980.

SILVA, F. C. et al. Análise de pesticidas organofosforados em frutas usando extração com microondas e CG-MS. In; 22^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **RESUMOS....** Poços de Caldas, MG, 1999, PQA-050p, v. 3

SOUTHWICK, L. M; WILLIS, G. H. The Polarographic Reduction of Some Dinitroaniline Herbicides. **Analitica Chimica Acta.** v.82, p.29-35, 1976.

SUBBALAKSHAMMA, M; REDDY, S. Electroanalytical Reduction behavior and analysis of some Organophosphorus pesticides. **Electroanalysis.** v. 6, p 521-526-1994

SWOBODA, A. R. AND THOMAS, G. W. Movement of parathion in soil columns, **J. Agric. Food Chem,** v.16, p. 923, 1968.

TERRIERE, L. C. AND INGALSBE, D. W. Translocation and residual action of soil insecticides, **J. Econ. Entomol.** v.46, p. 751, 1953.

VAZ, C. M. P. et. al. Electroanalytical determination of the herbicide Atrazine in natural waters. **International Journal Environmental Analytical Chemistry.** v.62, p 65-76, 1996.

WALCARIUS, A; LAMBERTS L. Square Wave Voltammetric Determination of Paraquat and Diquat in Aqueous Soluton. **J. Electroanalytical Chemistry,** v.406, p. 59-68, 1996.

WHITNEY, W. K. Laboratory tests whith dursban and other insecticides in soil, **J. Econ. Entomol,** v. 60, p.68, 1967.

WHITTAKER, J. W.; OSTERYONG, J. Determination of Picloram and Dowco 290 by Pulse Polarography. **J. Agric. Food. Chem.,** v. 28, p.89-94, 1980.

WOLCOTT, A. R. Pesticides in the Soil, International Symposium, Michigan State University, East Lansing, p.128, February 25 to 27, 1970.