

## Determinação Eletroanalítica do Pesticida Paration Metílico em Eletrodo de Carbono Vítreo



ISSN 1518-7179

Novembro, 2006

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

# ***Documentos 26***

## **Determinação Eletroanalítica do Pesticida Paration Metílico em Eletrodo de Carbono Vítreo**

Fábio Ruiz Simões  
Carlos Manoel Pedro Vaz

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2006

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452

Caixa Postal 741

CEP 13560-970 - São Carlos-SP

Fone: (16) 3374 2477

Fax: (16) 3372 5958

www.cnpdia.embrapa.br

E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,

Dr. João de Mendonça Naime,

Dr. Washington Luiz de Barros Melo

Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Revisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso

Tratamento de ilustrações: Valentim Monzane

Foto da capa: Fábio Ruiz Simões

Editoração eletrônica: Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2006): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

**A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).**

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

S593d Simões, Fábio Ruiz

Determinação eletroanalítica do pesticida paration metílico em eletrodo de carbono vítreo. / Fábio Ruiz Simões, Carlos Manoel Pedro Vaz. - São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2006.

14 p. - (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, ISSN 1518-7179; 26)

1. Paration metílico Pesticida. 2. Controle de pesticidas. 3. Eletroanálise. 4. Química analítica. I. Vaz, Carlos Manoel Pedro. II. Título. III. Série.

---

**CDD 21 ED 628.529**

© Embrapa 2006

# **Autores**

## **Fábio Ruiz Simões**

Químico, Dr., bolsista DTI-CNPq,  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
C. P. 741 - CEP 13560-970  
São Carlos, SP

## **Carlos Manoel Pedro Vaz**

Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Rua XV de Novembro, 1452  
C. P. 741 - CEP 13560-970  
São Carlos, SP  
vaz@cnpdia.embrapa.br

# Apresentação

No Brasil, aproximadamente 300.000 toneladas de pesticidas são aplicadas por ano. Um dos aspectos fundamentais quanto a utilização de pesticidas é a necessidade de métodos de análise e monitoramento sensíveis, confiáveis, custo acessível e de fácil utilização.

As técnicas de análise comumente utilizadas na detecção de pesticidas, como as cromatográficas, são caras e não permitem a análise de amostras *in-situ*. Neste contexto as técnicas eletroquímicas aparecem como uma excelente alternativa de baixo custo, com alta sensibilidade e seletividade a qual pode ser transportada para sistemas portáteis.

A maioria dos pesticidas organo-sintéticos, apresenta alta afinidade com mercúrio, motivo pela qual a maioria dos trabalhos para a determinação eletroquímica de pesticidas, tem sido desenvolvidos em eletrodo gotejante de mercúrio (polarografia), eletrodo de gota suspensa de mercúrio ou eletrodo de fina camada de mercúrio adsorvida na superfície de um eletrodo sólido de platina ou carbono vítreo. Entretanto, o uso e o manuseio de mercúrio estão sendo cada vez mais restritivos, o que faz com que eletrodos que não contenham mercúrio e que ampliem a capacidade de análise de pesticidas por técnicas eletroquímicas, têm sido cada vez mais utilizados.

Este documento apresenta uma metodologia de determinação do pesticida paration metílico por técnicas voltamétricas utilizando um eletrodo de carbono vítreo como uma boa alternativa ao eletrodo de mercúrio.

Álvaro Macedo da Silva  
Chefe Geral

# Sumário

Introdução .....	6
Eletroanálise do paration metílico .....	8
Instrumentação e procedimento de análise .....	8
Construção do eletrodo de trabalho .....	8
Resultados obtidos .....	9
Considerações finais .....	12
Referências .....	12

# Determinação Eletroanalítica do Pesticida Paration Metílico em Eletrodo de Carbono Vítreo

Fábio Ruiz Simões  
Carlos Manoel Pedro Vaz

## Introdução

O comportamento eletroquímico do paration metílico (Fig. 1) foi investigado em eletrodos de mercúrio (MANZANILLA-CANO et al., 2001; MANZANILLA-CANO et al., 1999). O limite de detecção obtido em solução aquosa e em pH neutro, utilizando polarografia de pulso diferencial, foi  $2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  (velocidade de varredura de  $6 \text{ mV s}^{-1}$  e amplitude de pulso de  $50 \text{ mV}$ ). Adicionalmente, um eletrodo de pasta de carbono modificado com  $\text{C}^{18}$  foi utilizado para a determinação do paration metílico na presença do produto de hidrólise p-nitrofenol com um tempo de pré-acumulação de 5 minutos, velocidade de varredura de  $40 \text{ mV s}^{-1}$  e pH 6.0, com limite de detecção de  $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (HERNANDEZ et al., 1993).

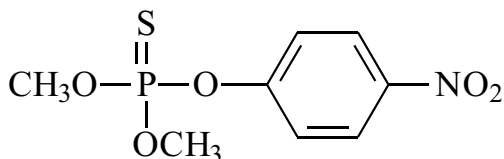





Fig. 1. Estrutura molecular do paration metílico.

Eletrodos de carbono vítreo têm sido utilizados para a determinação de diversos pesticidas (RADI, 2000). Esses eletrodos são utilizados principalmente para medidas de oxidação. No entanto, o eletrodo de carbono vítreo têm sido freqüentemente utilizado na redução eletroquímica de nitro-compostos devido a fácil redução do grupo nitro dentro do intervalo de potencial catódico (RADI, 2000; RUBINSTEIN, 1985).

A Tabela 1 apresenta uma breve revisão de procedimentos eletroanalíticos para a determinação de pesticidas em eletrodos de carbono vítreo (RADI, 2000; PIAO; WANG, 1998; CABANILLAS et al., 1997; COOMBER et al., 1997; COOMBER et al., 1996; GUIBERTEAU et al., 1995; ZAPARDIEL et al., 2000; NAVARATNE; SUSANTHA, 2000; GARRIDO et al., 2003; GARRIDO et al., 1998; NOUWS et al., 2002; GUIBERTEAU et al., 2001).

Tabela 1. Principais parâmetros analíticos para a determinação de pesticidas por técnicas eletroquímicas, com eletrodo de carbono vítreo, encontrados na literatura.

Pesticida	técnica	Eletrodo de referência	eletrólito	pH	Ep (V)	v (mV s <sup>-1</sup> )	LD (mol L <sup>-1</sup> )	DPR %
Trifluralin	VPDR	Ag/AgCl	Tamp  o BR	7,0	-0,58	50	2,5x10 <sup>-8</sup>	3,3
Bavistin	VPDR	Ag/AgCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,0	+0,55	20	4x10 <sup>-8</sup>	3,6
fenobucarb <sup>+</sup>	VPD	Ag/AgCl	NaClO <sub>4</sub> / NaOH	3,5	+0,75	20	3,7x10 <sup>-6</sup>	3,7
Piperonyl butoxide	VPD	Ag/Ag <sup>+</sup>	acetona nitrila		+0,96	20	1,6x10 <sup>-6</sup>	0,5
tetramethrin		Ag/Ag <sup>+</sup>	acetona nitrila		+1,70	20	2,1x10 <sup>-6</sup>	5,9
carbaryl <sup>+</sup>	VPD	Ag/AgCl	NaClO <sub>4</sub> / NaOH	3,5	+0,55	20	2x10 <sup>-7</sup>	1,6
carbofuran <sup>+</sup>	VPD	Ag/AgCl		3,5	+0,65	20	1,2x10 <sup>-7</sup>	1,9
aziprotrine	VH	Ag/AgCl	Tamp  o BR	2,0			0,2mg/L	6,3
Paraquat	AEE	Ag/AgCl	Tamp  o fosfato	7,0	-0,7		3,2x10 <sup>-2</sup>	
Propanil	VPD	Ag/AgCl	B-R buffer	1,9 7,0	+1,27 +0,8	5		
Bentazon	VC,VPD,VOQ						10 <sup>-5</sup>	
Asulam	VOQ			1,9			7,1x10 <sup>-6</sup>	2,1
bendiocarb	VOQ			3,5	+0,7		0,4mg/L	3,0

VPDR: voltametria de pulso diferencial de redissolução; VPD: voltametria de pulso diferencial; VH: voltametria hidrodinâmica; SSV: amperometria do estado estacionário; Ep: potencial de pico; v: velocidade de varredura, LD: Limite de detecção; DPR: desvio padrão relativo,

\* Análise após hidrólise alcalina a produtos fenólicos

A maioria das determinações são baseadas na oxidação de produto na interface do eletrodo, onde alguns inseticidas carbamatos podem apenas ser determinados por métodos eletroanalíticos após hidrólise alcalina a produtos fenólicos os quais podem ser facilmente oxidados em superfície de eletrodo de carbono vítreo. As técnicas freqüentemente utilizadas são as de voltametria de pulso diferencial-VPD e voltametria de onda quadrada-VOQ, com limites de detecção de 10<sup>-6</sup> a 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>, mas técnicas adsorptivas como voltametria de redissolução de pulso diferencial-VPDR tem sido também empregadas com sucesso, fornecendo limites de detecção da ordem de 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>. O desvio padrão relativo das análises, em uma dada concentração, variou para cada pesticida e procedimento de limpeza e condicionamento do eletrodo antes de cada análise, mas foi relativamente baixo (em torno de 3%).

Eletrodos de carbono vítreo modificados têm sido também empregados para a determinação de pesticidas (NAVARATNE e SUSANTHA, 2000; ZEN et al., 1999; MANISANKAR et al., 2002; PRIYANTHA e WEERABAHU, 1996; PRIYANTHA e TAMBALO, 1992). Entretanto, os eletrodos de carbono vítreo sem modificação têm utilização muito mais simples e nenhuma ativação especial é necessária para as análises. Portanto, como o pesticida paration metílico foi estudado previamente em eletrodo de mercúrio (MANZANILLA-CANO et al., 2001; MANZANILLA-CANO et al., 1999; CASTANHO et al., 2003, SIMÕES et al., 2006) e eletrodos modificados (HERNANDEZ et al., 1993), este trabalho apresenta um procedimento simples para a determinação do paration metílico em eletrodo de carbono vítreo sem modificação.



## **Eletroanálise do paration metílico**

### ***Instrumentação e procedimento de análise***

O pesticida paration metílico (99%) foi obtido da Bayer do Brasil e diluído em soluções estoque de etanol de  $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Amostras de menores concentrações foram preparadas pela diluição da solução estoque em água ultra-pura milli-Q system (Millipore). Os demais reagentes, foram de padrão PA. O eletrólito suporte utilizado foi o acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e soluções de NaOH e HCl foram utilizadas para o ajuste do pH quando necessário.

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas com um Potenciostato-galvoanostato PAR 283 (EG&G) utilizando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo ECV, um eletrodo de referência de calomelano saturado ECS e um eletrodo auxiliar de platina em espiral. Os pHs das soluções foram ajustados com auxílio de um medidor de pH da marca Analion, modelo PM606F.

A técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD), com altura de pulso de 50 mV, foi utilizada para estabelecer um procedimento eletroanalítico para o paration metílico. Vários aspectos eletroanalíticos foram estudados como velocidade de varredura, pH e envenenamento de superfície, com a finalidade de obter o menor limite de detecção possível em eletrodo de carbono vítreo. Estes experimentos foram obtidos em soluções contendo  $7,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de paration metílico em solução aquosa contendo  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio. As amostras foram borbulhadas com nitrogênio durante 15 minutos antes de cada medida para a retirada do oxigênio dissolvido. O efeito de envenenamento do eletrodo foi avaliado observando os voltamogramas após várias medidas subseqüentes. Os voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos variando a velocidade de varredura de 2 a  $200 \text{ mV s}^{-1}$  e em intervalo de pH de 3 a 7. Após estabelecer a melhor condição eletroanalítica, construiu-se uma curva analítica no intervalo de  $1,5$  a  $7,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . O limite de detecção do paration metílico foi determinado por  $3SD/\alpha$ , onde  $SD$  é o desvio padrão de medidas de uma solução do branco (10 voltamogramas) e  $\alpha$  é o coeficiente angular da curva de calibração das análises do pesticida (corrente de pico versus concentração do pesticida).

### ***Construção do eletrodo de trabalho***

O eletrodo de trabalho foi construído com um disco de carbono vítreo (0,8 cm de diâmetro e 5 mm de altura), fornecido pelo Instituto de pesquisas Tecnológicas e fixado com auxílio de uma resina epóxi dentro de um suporte de tubo de Teflon com 12 mm de diâmetro. O contato elétrico foi realizado com um fio de cobre e cola de prata. A superfície do eletrodo foi polida com auxílio de uma politriz, inicialmente em lixa 600 passando para 1200 e acabamento em partículas de alumina de  $1 \mu\text{m}$  sobre um disco de feltro. O eletrodo foi polido com alumina após cada medida e mantido em água destilada após os experimentos.

## Resultados obtidos

O voltamograma cíclico do paration metílico em acetato de sódio está apresentado na Fig. 2. Foram observados um pico de redução irreversível em  $-0,7$  V e um pico redox em  $-0,23$  V. Apenas na primeira varredura catódica aparece um pico  $-0,7$  V (pico A) e outro em  $-0,18$  V (pico B) no sentido anódico. Para ciclos subsequentes, como apresentado na Fig. 2, um outro pico aparece em  $-0,27$  V (pico C) no sentido de varredura catódico. O processo indica que o pico A é responsável pela formação dos picos B e C. Resultados semelhantes foram obtidos com eletrodo de mercúrio (GUIBERTEAU et al., 2001) e eletrodo de carbono vítreo recoberto por Náfion (NAVARATNE e SUSANTHA, 2000) para a determinação do inseticida paration metílico e do inseticida fenitrotion com eletrodo de mercúrio (TANIMOTO, 2002). Nesses trabalhos o pico A é atribuído a redução do grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) a hidroxilamina ( $-\text{NHOH}$ ) e ao par redox a oxidação/redução do grupo hidroxilamina para o grupo nitroso ( $-\text{NO}$ ).

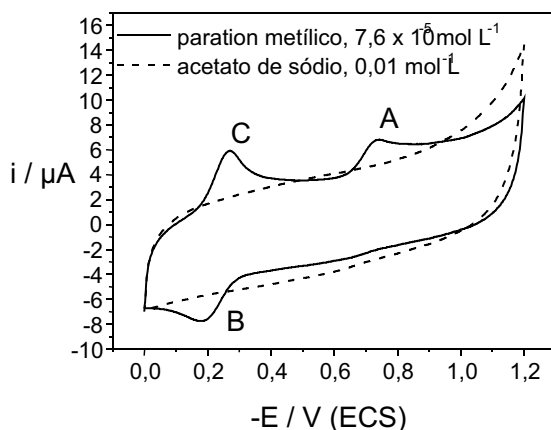


Fig. 2. Voltametria cíclica do "branco", solução aquosa de acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , (versus ECS) e paration metílico  $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ , pH 8,0,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{\text{inicial}} = 0 \text{ V}$ .

A voltametria de pulso diferencial foi escolhida como técnica eletroanalítica devido maior sensibilidade comparada a outras técnicas voltamétricas como voltametria cíclica. Medidas de DPV foram realizadas em sentido catódico para cada nova superfície polida apresentaram um pico em  $-0,7$  V (Fig. 3) devido a eletroredução do grupo  $\text{NO}_2$  (pico A). Entretanto, medidas subsequentes apresentaram um segundo pico de redução a  $-0,2$  V (pico C) como pode ser observado na Fig. 3. Este novo pico aparece como um produto da redução  $-\text{NO}_2$ . Por esta razão o pico mais catódico em  $-0,7$  V (pico A) é mais conveniente

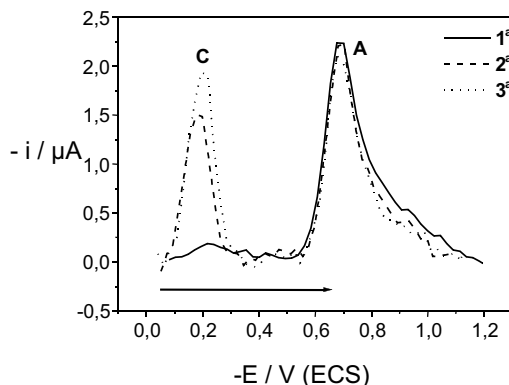


Fig. 3. Voltamogramas de pulso diferencial sucessivos do paration metílico,  $7,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (versus ECS) em acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0. Altura de pulso: 50 mV, velocidade de varredura:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

A influência do pH na resposta voltamétrica do paration metílico está apresentada na Fig. 4, para um intervalo de pH de 3,8 a 6,9. Em pH 6,9 dois picos bem definidos são observados (A e C), como discutido anteriormente. O pico A diminui com o pH e o pico C mostra um deslocamento para potenciais menos catódicos com a diminuição do valor de pH. No entanto, soluções levemente ácidas e soluções alcalinas mostraram as melhores condições para eletroanálise de paration metílico em eletrodos de carbono vítreo. Embora correntes de pico observadas em soluções alcalinas são similares àqueles em meio neutro, estas não devem ser utilizadas, pois o paration metílico é rapidamente hidrolizado em meio alcalino. A melhor condição eletroanalítica para o paration metílico em eletrodo de carbono vítreo por VPD foi obtida, portanto, para soluções neutras a levemente alcalinas (pH 6,5 to 7,5), medindo a corrente do pico A (-0,7 V).

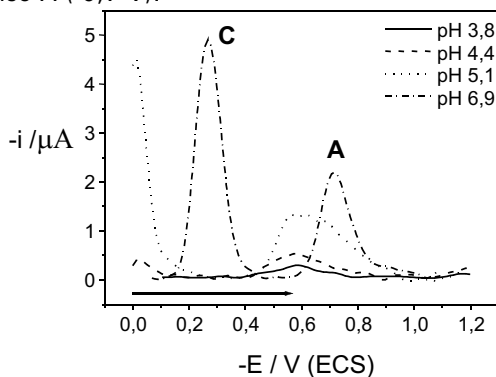


Fig. 4. Voltametria de pulso diferencial do paration metílico,  $7,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (versus SCE) em acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para valores de pH distintos. Altura de pulso: 50 mV, velocidade de varredura:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os voltamogramas do paration metílico nas condições ótimas de análise para diferentes concentrações estão apresentados pela Fig. 5. Os voltamogramas foram obtidos em um intervalo de potencial do pico A (varredura de -0,4 a -0,9 V). A Fig. 6 (curva de calibração) apresenta os resultados das correntes de pico calculadas pelo ajuste da tangente versus a concentração dos pesticidas. A equação de regressão linear obtida foi  $I_p = -0,63 + 1,735 C$ . O desvio padrão medido em -0,7 V para 10 voltamogramas de soluções do branco (acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi de  $0,18 \mu\text{A}$ , e o limite de detecção encontrado foi de  $2,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

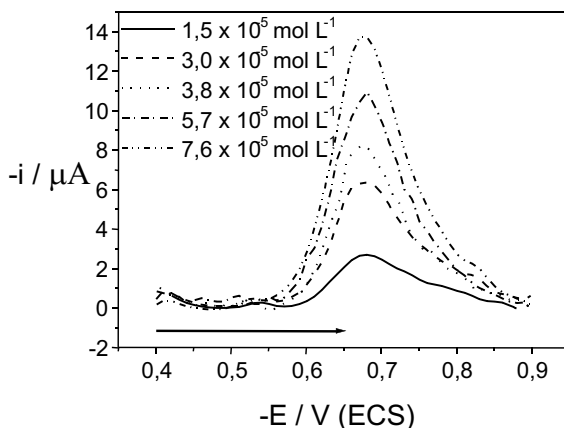


Fig. 5. Voltametria de pulso diferencial para diferentes concentrações de paration metílico em acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 6,9$ ), altura de pulso:  $50 \text{ mV}$ , velocidade de varredura:  $5 \text{ mV s}^{-1}$

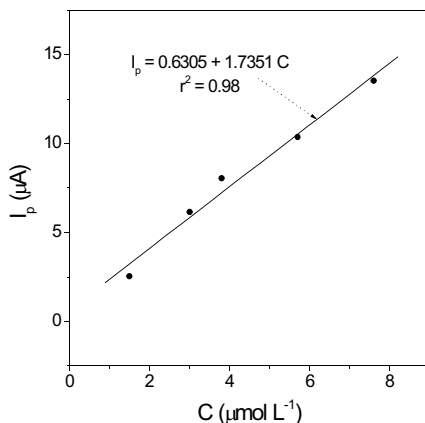


Fig. 6. Curva de calibração pelo método de adição de padrão do paration metílico em acetato de sódio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 6,9$ ), altura de pulso:  $50 \text{ mV}$ , velocidade de varredura:  $5 \text{ mV s}^{-1}$  obtido por VPD.

## Considerações finais

A maioria das determinações eletroanalíticas de pesticidas tem sido realizadas utilizando eletrodos de mercúrio devido a características favoráveis como fácil renovação e boa reprodutibilidade da superfície do eletrodo, altos potenciais de evolução de hidrogênio e boa afinidade com compostos orgânicos com mercúrio. Entretanto, o inconveniente da manipulação de mercúrio, bem como os aspectos ambientais envolvidos, tem proporcionado o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para determinação de pesticidas e outros contaminantes utilizando eletrodos sólidos de diferentes materiais. Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia muito simples da determinação eletroanalítica do inseticida paration metílico em eletrodo de carbono vítreo, a qual apresentou um limite de detecção de  $2,8 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> pela técnica de voltametria de pulso diferencial.

## Referências

- CABANILLAS, A. G.; DIAZ, T. G.; SALINAS, F.; ORTIZ, J. M.; KAUFFMANN, J. M. Differential pulse voltammetric determination of fenobucarb at the glassy carbon electrode, after its alkaline hydrolysis to a phenolic product, **Electroanalysis**, New York, v. 9. p. 952, 1997.
- CASTANHO, G. M.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S. Electroanalytical procedure for the determination of methylparathion in soil suspensions and its application for sorption studies with Brazilian soils. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 14, p. 594, 2003.
- COOMBER, D. C.; TUCKER, D. J.; BOND, A. M. Voltammetric determination of the synthetic pyrethroid insecticide tetramethrin in acetonitrile. **Anal. Chem.**, Washington, v. 68, p. 1267, 1996.
- COOMBER, D. C.; TUCKER, D. J.; BOND, A. M. Electrochemical behavior and determination of the insecticide synergist piperonyl butoxide. **Anal. Chem.**, Washington, v. 69, p. 898, 1997.
- GARRIDO, E. M.; LIMA, J. L. C.; DELERUE-MATOS, C. M.; BRETT, A. M. O. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode - Application to the determination of a commercial herbicide. **Talanta**, London, v. 46, p. 1131, 1998.
- GARRIDO, E. M.; LIMA, J. L. F. C.; DELERUE-MATOS, C.; BORGES, F.; SILVA, A. M. S.; PIEDEDE, J. A. P.; BRETT, A. M. O. Electrochemical and spectroscopic studies of the oxidation mechanism of the herbicide propanil. **J. Agric. Food Chem.**, Easton, v. 51, p. 876, 2003.

GUIBERTEAU, A.; GALEANO-DIAZ, 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, 1995.

GUIBERTEAU, A.; DURAN-MERAS, I.; GALEANO, T.; LARANJINHO, T. J. F.; MORA, N. M.; SUAREZ, M. F.; SALINAS, F. Voltammetric study of the hydrolysis product of Bendiocarb at the glassy carbon electrode. **Mikrochimica Acta**, Wien, v. 137, p. 135, 2001.

HERNANDEZ, L.; HERNANDEZ, P.; VICENTE, J. Voltammetric determination of methyl parathion, ortho, meta and para nitrophenol with a carbon paste electrode modified with c-18. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Berlin, v. 345, p. 712, 1993.

MANISANKAR, P.; VISWANATHAN, S.; PRABU, H. G. Electroanalysis of endosulfan and o-chlorophenol in polypyrrole coated glassy carbon electrode. **Internat. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 82, p. 331, 2002.

MANZANILLA-CANO, J. Á.; BARCELO-QUINTAL, M. H.; REYES-SALAS, E. O. Electrochemical elimination of the pesticide methylparathion in an aqueous medium. **Internat. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 75, p. 387, 1999.

MANZANILLA-CANO, J. Á.; BARCELO-QUINTAL, M. H.; REYES-SALAS, E. O.; FLORES-RODRIGUEZ, J. Electrochemical behavior of methylparathion under UV irradiation. **Internat. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 80, p. 115, 2001.

NAVARATNE, A.; SUSANTHA, N. An electroanalytical sensor for the detection of Gramoxone (Paraquat). **Analytical and letters**, New York, v. 33, p. 1491, 2000.

NOUWS, H. P. A.; DELERUE-MATOS, C.; LIMA, J. L. F. C.; GARRIDO, E. M.; VINCKE, P.; MAES, N. A. Electroanalytical study of the pesticide asulam. **Internat. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 82, p. 69, 2002.

PIAO, Y. Z.; WANG, G. F. The electrochemical behavior and the determination of bavistin on classy carbon electrode. **Chin. Chem. Lett.**, [S. I.], v. 9, p. 747, 1998.

PRIYANTHA, N.; TAMBALO, M. Metalloporphyrin-coated electrodes for detection of 2,4-D. **ACS Symposium Series**, Washington, v. 511, p. 41, 1992.

PRIYANTHA, N.; WEERABAHU, D. Amperometric sensor for Propanil. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 320, p. 363, 1996.

RADI, A. E. Adsorptive stripping determination of trifluralin on a glassy carbon electrode **Internat. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 76, p. 61, 2000.

RUBINSTEIN, I. Voltammetric study of nitrobenzene and related-compounds on solid electrodes in aqueous-solution. **J. Electroanal. Chem.**, Lausanne, v. 183, p. 379, 1985.

SIMÕES, F. R.; SILVA, W. T. L. da; SIMÕES, M. L. et al. Effect of humic substances on the electrochemical reduction of p-nitrophenol. **Int. J. Environ. Anal. Chem.** New York, v. 86, p. 779, 2006.

TANIMOTO, S. T. **Comportamento eletroquímico e eletroanalítico do O,O-Dimetil O-(3-Metil-4-Nitrofenol) Fosforotionato (Fenitrothion)**. 2002. 91 f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ZAPARDIEL, A.; BERMEJO, E.; PEREZ, J. A.; CHICHARRO, M. Determination of s-triazines with copper and glassy carbon electrodes. Flow injection analysis of aziprotryne in water samples. **Fresenius J. Anal. Chem.**, Berlin, v. 367, p. 461, 2000.

ZEN, J. M.; JOU, J. J.; KUMAR, A. S. A sensitive voltammetric method for the determination of parathion insecticide. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 396, p. 39, 1999



---

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*

*Embrapa Instrumentação Agropecuária*

*Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

*Rua XV de Novembro, 1452 - Caixa Postal 741 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP*

*Telefone: (16) 3374 2477 - Fax: (16) 3372 5958*

*www.cnpdia.embrapa.br - sac@cnpdia.embrapa.br*

**Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento**

