

Determinação eletroquímica do pesticida parationa metílica em águas de reservatório por voltametria de redissolução catódica

Silvanito A. Barbosa^a, Renê Humberto T. Santos^b, Michel Rafael dos S. Souza^b, Carlos Alexandre B. Garcia^b, José do Patrocínio H. Alves^b e Maria de Lara P. M. Arguelho^{*b}

^aUniversidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química – Av. Marechal Rondon, s/n, 4800-900 - São Cristóvão- SE, Brasil

^bUniversidade Federal de Sergipe, Departamento de Química – Av. Marechal Rondon, s/n, 4800-900 - São Cristóvão- SE, Brasil

Received: 28 September 2011; revised: 15 October 2011; accepted: 16 October 2011.
Available online: 28 December 2011.

ABSTRACT: Methyl parathion is an organophosphorus compound widely used in Brazilian agriculture as antifouling agent. Given its importance, this paper presents the development and application of an electrochemical method for determination of the compound in natural waters. Results obtained during an initial optimization stage demonstrated the suitability of the technique for trace analysis, with limits of detection and quantification of $1.3 \mu\text{g L}^{-1}$ and $4.3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Samples were collected from the Jabiberi River (Tobias Barreto, State of Sergipe) and were shown to contain methyl parathion concentrations of $96.9 \mu\text{g L}^{-1}$ (location 1) and $34.7 \mu\text{g L}^{-1}$ (location 2). These measurements are indicative of levels of contamination above those permitted by Brazilian legislation (CONAMA). Hence, in addition to assisting in the validation of the electroanalytical method as a tool for pesticide analysis, the results highlight the need for regulation and control of pesticide levels in natural waters.

Keywords: methyl parathion; pesticide; electroanalysis

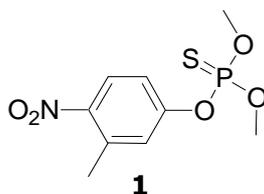
Introdução

Pesticidas são usados na agricultura como uma proposta vantajosa para aumento da produtividade e qualidade dos produtos ou até mesmo, no intuito de reduzir o trabalho e a energia despendidos no processo produtivo. De fato, estes objetivos foram

* Corresponding author. E-mail: larapalm@yahoo.com

alcançados, principalmente nas últimas décadas. No entanto, o uso indiscriminado de pesticidas, sem uma análise criteriosa de causas e efeitos, tem impulsionado danos ambientais [1] e um comprometimento cada vez maior da qualidade de vida das populações ribeirinhas. Nos últimos 30 anos, o uso de agrotóxicos no Brasil praticamente quintuplicou, transformando o Brasil no oitavo mercado consumidor destes produtos em todo o mundo.

A parationa metílica tem seu uso associado ao controle de vetores, mas também é amplamente empregado na agricultura brasileira. Quimicamente classificado como um composto organofosforado, *O,O*-dimetil-*O*-4-nitrofenila fosforotioato (**1**), possui ação inseticida e acaricida. Seu uso é indicado para aplicação aérea nas partes do bulbo, cereais, frutas em geral, vegetais, leguminosas, soja, cana-de-açúcar, arroz, café e pastagens [2].



De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana, a parationa metílica é extremamente tóxica estando classificada com nível toxicológico máximo, cuja dose letal por ingestão via oral é de 4,5 a 24 mg/Kg. Seus efeitos tóxicos também estão associados a absorção cutânea. O mecanismo de ação toxicológica da parationa metílica envolve a inibição da acetilcolinesterase, causando severas disfunções neurológicas, uma vez que esta enzima é responsável pela regulação da acetilcolina, um importante neurotransmissor [3-5].

No meio ambiente, este composto apresenta baixa persistência no solo [6, 7] com tempo de meia-vida de 1 a 30 dias e solubilidade em meio aquoso de 60 g m⁻³. A fotólise é apresentada como principal caminho de degradação da parationa metílica levando a formação de subprodutos nitrogenados de maior caráter tóxico [8-9].

Desde a década de 60 a parationa metílica tem sido quimicamente analisada de forma extensiva, em diferentes matrizes e por diferentes técnicas analíticas. Em 1968, Rippel e Kovac determinaram resíduos de parationa metílica em frutas cítricas por extração em sílica gel e determinação colorimétrica, o limite de detecção foi de 0,2 ppm [10]. Em 1970, Koen e Huber desenvolveram um método de análise rápido empregando uma coluna cromatográfica com detecção polarográfica de parationa metílica [11], entretanto a necessidade de detecção em níveis mais baixos do que este desestimulou o uso desta técnica. Atualmente, técnicas como a cromatografia gasosa com detector de massa [12-15], cromatografia líquida com diferentes detectores [16-18] e diferentes métodos de extração [19, 20] têm sido amplamente descritas como opções para análise

de parationa metílica e de outros pesticidas. Neste contexto, os métodos eletroanalíticos são descritos como uma excelente alternativa para a análise de pesticidas, tendo como atrativos a rapidez e o baixo custo operacional.

Podemos citar, por exemplo, a determinação voltamétrica de parationa metílica pelo uso de biossensores baseados na reação enzimática de hidrólise da parationa metílica permitiu quantificar este composto em concentrações abaixo de 1 a 2×10^{-6} mol L⁻¹, dependendo do método de imobilização da enzima, tipo de enzima e das condições de análise estes valores se tornar ainda menores [21-24]. A determinação de parationa metílica em amostras de solo contaminado foi realizada empregando a voltametria de pulso diferencial sendo que este método permitiu a detecção em concentrações superiores a 8×10^{-8} mol L⁻¹ em suspensão de solo [25]. Ao estudar a parationa metílica, Zen et al. [26] desenvolveu um método voltamétrico para a sua determinação em águas naturais usando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nafion e obteve limites de detecção ainda menores, da ordem de 5×10^{-9} mol L⁻¹ com recuperação de 99,2 e 98,8% para águas subterrâneas e água de reservatório, respectivamente. Outro método recentemente desenvolvido apresentou a eficácia do emprego de um eletrodo de carbono vítreo modificado com montmorilonita para determinação de parationa metílica e carbendazina em concentrações da ordem de $\mu\text{g mL}^{-1}$ [27]. O uso de métodos de pré-concentração tem se revelado promissor para o emprego na análise de organofosforados. A parationa metílica em condições de pré-concentração apresenta resultados reprodutíveis, podendo ser empregada inclusive em análises seqüenciais [28-31].

Infelizmente, de um modo geral, há pouco investimento no desenvolvimento e aplicação de métodos de monitoramento de pesticidas levando-se em consideração que países como o Brasil consomem anualmente 1,5 Kg de ingrediente ativo por hectare cultivado.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia eletroanalítica empregando o método de pré-concentração, a qual permita a determinação da parationa metílica em nível de traço em água de reservatório, uma vez que este ambiente tem elevado potencial para acúmulo de poluentes orgânico devido a alta capacidade de solubilização e adsorção de compostos orgânicos que frequentemente correm em ambiente lântico, como lagos e reservatórios.

Material e Métodos

Os reagentes de grau analítico utilizados foram: ácido acético glacial, ácido bórico suprapuro, ácido fosfórico, hidróxido de sódio (Merck) e nitrogênio (99,9%) adquirido da White Martins Gases Industriais do Nordeste S/A para uso na desaeração do sistema.

A parationa metálica (Thorium, 99,4%) solubilizada em acetato foi dissolvida em tampão para preparo de uma solução padrão com concentração de $9,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada obtida de um sistema Milli Q (Millipore).

As soluções de tampão foram preparadas a partir da neutralização de uma solução contendo $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido bórico e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico, com volume suficiente de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, de acordo com Britton & Robinson. O pH final de cada solução tampão foi medido com pHmetro Analion, modelo PM 608 calibrado com soluções de tampão universal nos pHs 4,00; 7,00 e 10,00 da Analion.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato modelo Autolab 30 (Ecochimie). O sistema eletroquímico consiste de uma cela eletroquímica com capacidade de 5 mL inserida em um polarógrafo modelo VA Stand 663 (Metrohm). O eletrodo de mercúrio empregado neste trabalho possui área geométrica de $0,5 \text{ mm}^2$, como eletrodo auxiliar foi usado carbono vítreo e como referência foi usado Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Localização da área de estudo

As amostras de água superficial usadas na aplicação do método foram coletadas em um reservatório no rio Jabiberi, localizado no município de Tobias Barreto (Figura 1). O perímetro irrigado no entorno deste reservatório foi inaugurado em 1987. Este perímetro fica localizado na porção meridional do semi-árido sergipano, pertencendo à bacia hidrográfica do rio Real, localizada nas coordenadas geográficas: $11^{\circ}04'$ (latitude) e $37^{\circ}57'$ (longitude). O perímetro apresenta ao todo uma área de 362 hectares, sendo 225 hectares de área irrigável, já o reservatório tem capacidade para acumular 4,3 milhões de m^3 de água, suficiente para suprir as necessidades da população da agrovila, atualmente com 800 habitantes [32].



Figura 1. Vista da Barragem de Jabiberi, margem direita.

Foram amostrados dois pontos do perímetro, o primeiro ponto localizado à montante do perímetro (ponto 1) e o segundo ponto à jusante do perímetro (ponto 2), próximo a cidade de Tobias Barreto nos períodos seco e chuvoso. As amostras foram coletadas em frascos de vidro e armazenadas a 4 °C até realização dos experimentos.

Resultados e Discussão

A análise de uma solução tamponada contendo parationa metílica indicou que a mesma é eletroquimicamente redutível em meio aquoso no intervalo de pH de 2-12 (Figura 2). Um aumento de pH provoca um deslocamento do pico catódico de 35 mV no potencial de redução, no intervalo entre os pHs 4 e 7. Este comportamento do potencial é condizente com sistemas eletroquímicos onde o processo eletródico apresenta o envolvimento de reações de protonação (Figura 3).

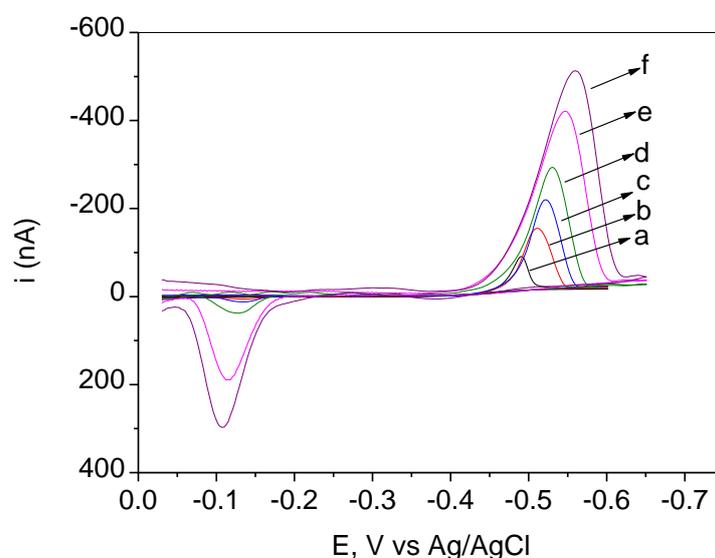


Figura 2. Voltamograma cíclico da parationa metílica ($4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R/pH 5,0. a) $v = 10$, b) $v = 30$; c) $v = 50$, d) $v = 100$, e) $v = 300$ e e) $v = 500 \text{ mVs}^{-1}$.

O comportamento voltamétrico deste composto foi estudado na concentração de $1 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5,0. O voltamograma cíclico mostrou um pico bem definido em $-0,52 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Este sinal desloca 223 mV a cada aumento de 10 vezes na velocidade de varredura de potencial, no intervalo de 5 a 500 mV s^{-1} foi observado um aumento linear da corrente catódica com o parâmetro $v^{1/2}$ até 50 mV s^{-1} conforme o esperado para sistema onde o transporte de massa é controlado por difusão.

Adicionalmente, o deslocamento catódico de 38 mV em função da concentração está de acordo com o comportamento encontrado em processo onde a transferência eletrônica é seguida de reação química. O mecanismo eletródico da parationa metílica é similar a outros nitrocompostos [33, 34]. De acordo com a literatura, a redução

irreversível da parationa metílica em mercúrio e em meio aquoso corresponde a redução do grupo nitro a hidroxilamina, o primeiro passo para a redução desta espécie é a formação do radical ânion que em meio prótico é rapidamente reduzido em sucessivas etapas até a formação da hidroxilamina. A hidroxilamina formada durante a redução pode ser oxidada gerando um derivado nitroso, de acordo com o esquema abaixo:



O pH 5,0 indica ser o meio mais favorável, se considerarmos o aumento da sensibilidade e definição do sinal analítico. A influência de outros parâmetros foi estudada como parte do desenvolvimento do método analítico.

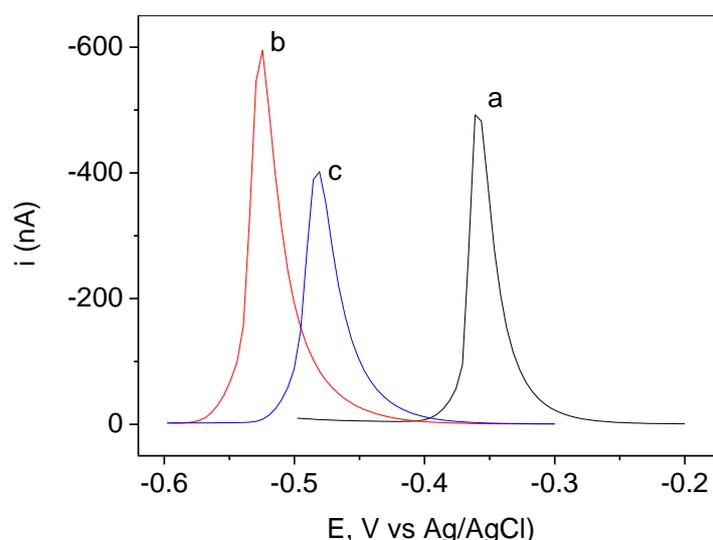


Figura 3. Voltamogramas de pulso diferencial da parationa metílica a $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de mercúrio, nos pHs a) 2,0, b) 5,0, c) 8,0. Condição: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A técnica de voltametria de pulso diferencial usada nesta etapa do estudo consiste na aplicação de pulsos de potencial sobreposto a um aumento linear de potencial a uma velocidade pré-determinada. A aplicação do pulso tem uma pequena amplitude (10 a 100 mV) e a corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de 15 milisegundos cada; imediatamente antes e após o pulso. O valor final da corrente é a diferença entre estes dois valores. A proporcionalidade entre a corrente resultante e a concentração da espécie eletroativa é o critério aplicado no emprego analítico da técnica para a quantificação de espécies. De fato, a técnica de pulso tem sido sucessivamente aplicada na determinação analítica de vários pesticidas, devido a excelente discriminação entre a corrente residual e a corrente faradaica, e sua sensibilidade é amplificada pelo uso do método de

redissolução.

A influência da velocidade de varredura foi estudada no intervalo entre 2 e 20 mV s⁻¹, sendo a velocidade de 15 mV s⁻¹ aquela que apresentou melhor resolução do sinal.

A amplitude pulso de potencial foi estudada no intervalo entre 20 e 200 mV tendo sido encontrado que amplitudes abaixo de 100 mV apresentam melhores resultados.

A técnica de voltametria de pulso diferencial, mostrou sob condições otimizadas, um comportamento linear da corrente catódica em função da concentração da parationa metálica entre 2x10⁻⁵ e 5x10⁻⁴ mol L⁻¹ (Tabela 1), a qual pode ser descrita pela equação a seguir:

$$Y = 6,3 \times 10^{-2} + 1,6 \times 10^{-10} \quad (\text{SD} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ e } n = 6) \quad (3)$$

Tabela 1. Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a análise da parationa metálica por voltametria de redissolução catódica

Parâmetro	Intervalo	Valor otimizado*
pH	2-12	5.0
Concentração (mol.L ⁻¹)	3x10 ⁻⁹ a 1x10 ⁻⁷	
Amplitude de pulso (ΔE,mV)	20-200	150
Velocidade de varredura, v (mV.s ⁻¹)	2-20	15
Tempo de deposição, t _{dep} (s)	30-180	180
Potencial de deposição, E _{dep} (V)	0 to 0,25	-0,25

De acordo com Miller [35], o limite de detecção é dado por 3S_{yx}/b, onde S_{yz} é a razão do desvio padrão de y-residuais em "b" é a inclinação da curva. O limite de detecção obtido foi 11,2 ±2,6 µg mL⁻¹ e o desvio padrão é 1,1% (n = 6).

A análise detalhada da matriz ambiental indica que a amostra de água do ponto 1 mostra valores adequados para os parâmetros listados na Tabela 2 e o conjunto de critérios usados para determinação da potabilidade da água. O ponto 2 apresenta valores de sólidos totais, condutividade alcalinidade, dureza e cloreto acima da média. A baixa turbidez e alta condutividade podem estar relacionadas à precariedade de chuvas. Testes microbiológicos indicam a presença de coliformes fecais e totais. De acordo com o padrão de potabilidade a água do reservatório próximo ao ponto 2 apresenta-se imprópria para o consumo.

A análise da parationa metálica nas amostras de água foi realizada sem qualquer tratamento prévio da amostra e nas condições de análise pré-determinadas para o método empregando a técnica de voltametria de redissolução catódica em eletrodo de mercúrio. A Figura 4 exemplifica o tipo de resposta obtida para a parationa metálica em água do reservatório, sendo o aumento do sinal correspondente a adição quantidades conhecidas do padrão. Dada a complexidade da matriz, exemplificada pelas análises da Tabela 2, a sensibilidade diminuiu. Esta inibição pode ser resultado da competição entre o analito e os interferentes durante os processos de adsorção/complexação na superfície

do eletrodo de mercúrio.

A curva analítica das medidas pode ser descrito pela equação:

$$Y = 4,4 \cdot 10^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-10} (r = 0,9917 \text{ e } N = 5) \quad (4)$$

Tabela 2. Características físico-químicas da água no perímetro irrigado do Jabiberi/SE

Parâmetro	Ponto 1		Ponto 2		Ministério da Saúde
	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Valores aceitáveis
pH	5,2	7,2	7,5	7,1	6,0 – 9,5
Turbidez (μT)	1,4	33,5	8,0	51,5	5
Condutividade ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	323,3	125,7	982,0	783,0	-----
Sólidos Totais Dissolvidos ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	219,9	85,5	667,7	532,4	1000
Dureza Total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)	57,7	28,5	158,8	111,3	500
Cloreto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	81,8	35,0	243,0	186,9	250
Ferro Total ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,1	2,7	2,2	1,3	0,3
N-amoniaco ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	---	0,1	1,2	0,2	10
Coliformes Fecais (NMP/100 mL)	+	+	+	+	ausência
Coliformes Totais (NMP/100 mL)	2.500	2.300	7.000	4.900	ausência

A Tabela 3 mostra valores de limite de detecção, limite de quantificação e os parâmetros da curva analítica. O valor de recuperação obtido de 87,5% encontra-se de acordo com aceitável para um nível de concentração de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($10 \mu\text{g L}^{-1}$).

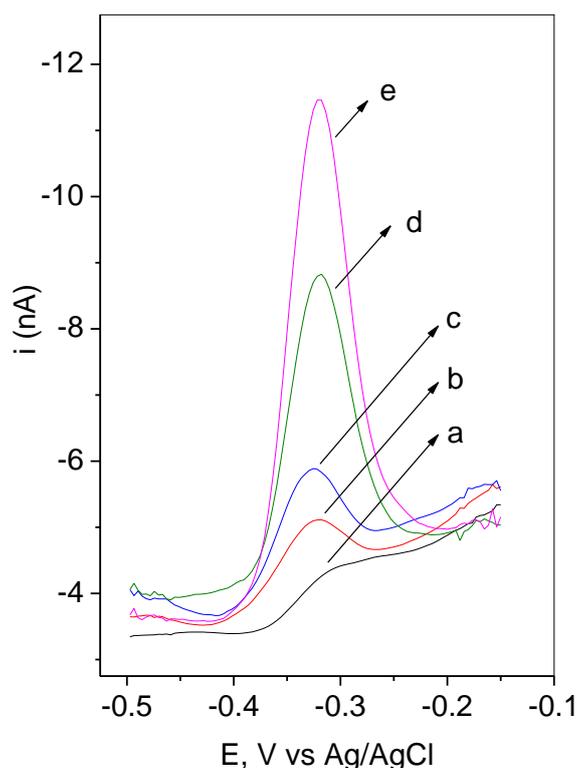


Figura 4. Voltamograma de pulso diferencial da paratona metílica em água de reservatório do rio Jabiberi na concentração: a) sample, b) $1,8 \times 10^{-8}$, c) $3,6 \times 10^{-8}$, d) $7,3 \times 10^{-8}$ e e) $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Condições: pH 5,0, $\Delta E = 150 \text{ mV}$ e $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$, $t_{\text{dep}} = 180\text{s}$, $E_{\text{dep}} = 0,15 \text{ Vvs Ag/AgCl}$.

Tabela 3. Parâmetros de qualidade da curva analítica da parationa metílica pela técnica de voltametria de redissolução catódica

Parâmetros	Resultados
Limite de detecção ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	4,90
Limite de quantificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	16,3
Coefficiente de variação (%)	0,4
Número de repetições	9
Recuperação (%)	87,5

A análise das amostras de água do rio Jabiberi sem qualquer tratamento prévio mostra a presença da parationa metílica na concentração de $34,7 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostra de águas superficiais coletadas no rio e $96,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para amostras coletadas no reservatório.

Desta maneira, os resultados obtidos neste estudo permitem propor o método eletroanalítico como uma excelente alternativa para monitoramento dos níveis de contaminação por parationa metílica em águas de abastecimento público.

Em relação à qualidade da água usado como amostras neste estudo, isto indica níveis de parationa metílica iguais ou acima aos recomendados pela resolução CONAMA [36], segundo a qual regulamenta $35 \mu\text{g L}^{-1}$ como valor máximo aceitável para a presença de pesticida classe 3. A diferença entre a concentração de parationa metílica encontrada no ponto 1 e no ponto 2 pode ser atribuída pela diminuição da sensibilidade do método em um amostra com alto teor de substâncias interferentes, como no caso do ponto 2 localizado próximo a ao perímetro urbano. Esta amostra apresenta altos níveis de contaminantes em virtude da intermitente poluição por esgoto doméstico *in natura*. Outra hipótese plausível para a diminuição do sinal da parationa metílica no ponto 2 pode ser aludida como uma consequência da degradação fotolítica ao longo do percurso, uma vez que a fonte de contaminação está mais próxima ao ponto 1. De modo geral, os parâmetros físico-químicos analisados nos pontos coletados estão em concordância com a legislação, exceto para os parâmetros microbiológicos.

Referências e Notas

- [1] Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Sistema de Informação sobre Agrotóxicos. <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/sia.htm>, acessado em abril/2011.
- [2] Gallo, M. A.; Lawryk, N. J. In: Hayes, W. J. Jr.; Laws, E. R. Jr. Eds., Handbook of pesticide toxicology. New York: Academic Press, 1991, 5-3.
- [3] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Office of Pesticide Programs, Committee Report, Hazard and Dose-Response Assessment for organophosphorus pesticides: Determination of relative potency and points of departure for cholinesterase inhibition, July, 2001.
- [4] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Toxicology Chapter for the methyl parathion R.E.D. FACTS, July, 1998.
- [5] Videira, R. A.; Antunes-Madeira, A. M.; Lopes, V. I. C. F.; Madeira, V. M. C.

- Biochim. Biophys. Acta* **2011**, 1511, 360.
- [6] Department of Agriculture, Soil, Conservation Service (SCS/ARS/CES), Pesticide Properties Database: Version 2.0 (Summary), USDA – Soil Conservation Service, Syracuse, NY, 1990.
- [7] Howard, P. H. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, 3, Pesticides., Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1989.
- [8] Moctezuma, E.; Leyva, E.; Palestino, G.; Lasas, H. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, 186, 71.
- [9] Rippel, A.; Kovac, J. *Nahrung* **1968**, 12, 711.
- [10] Koen, J. G.; Huber, J. F. K. *Anal. Chim. Acta* **1970**, 51, 303.
- [11] Tomkins, B. A.; Ilgner, R. H. *J. Chromatogr. A* **2002**, 972, 183.
- [12] Tsoukali, H.; Theodoridis, G.; Raikos, N.; Grigoratou, I. *J. Chromatogr. B* **2005**, 822, 194.
- [13] Ferrer, C.; Gómez, M. J.; Garcia-Reyes, J. F.; Ferrer, I.; Thurman, E. M.; Fernandez-Alba, A. R. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1069, 183.
- [14] Zambonin, C. G.; Quinto, M.; Vietro, N.; Palmisano, F. *Food Chem.* **2004**, 86, 269.
- [15] Hernandez, F.; Sancho, J. V.; Pozo, O. J. *J. Chromatogr. B* **2004**, 808, 229.
- [16] Sankararamkrishnan, N.; Sharma, A. K.; Rashmi, S. *Environ. International* **2005**, 31, 113.
- [17] Richter, P.; Sepúlveda, B.; Oliva, R.; Calderon, K.; Seguel, R. *J. Chromatogr. A* **2003**, 994, 169.
- [18] Machado, S. A. S.; Souza, D. *Quim. Nova* **2003**, 26, 644.
- [19] Lambropoulou, D. A.; Albanis, T. A. *J. Chromatogr. A* **2001**, 922, 243.
- [20] Pakade, Y. B.; Tewary, D. K. *J. Sep. Sci.* **2010**, 33, 3683.
- [21] Deoa, R. P.; Wang, J.; Block, I.; Mulchandani, A.; Joshic, K. A.; Trojanowicz, M.; Scholz, F.; Chenc, W.; Line, Y. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 530, 185.
- [22] Karen, A. L.; Higson, S. P. J. *Biosens. Bioelectron.* **2005**, 20, 1914.
- [23] Mulchandani, P.; Mulchandani, A.; Kaneva, I.; Chen, W. *Biosens. Bioelectron.* **1999**, 14, 77.
- [24] Mulchandani, P.; Chen, W.; Mulchandani, A.; Wang, J.; CHEN, L. *Biosens. Bioelectron.* **2001**, 16, 433.
- [25] Castanho, G. M.; Paz, C. M. P.; Machado, S. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 594.
- [26] Zen, J. M.; Jou, J. J. Kumar, A. S. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 396, 39.
- [27] Manisankar, P.; Selvanathan, G.; Vedhi, C. *Talanta* **2006**, 68, 686.
- [28] Santos, L. b. O.; Masini, J. C. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 606, 209.
- [29] Guodong, L.; Yuehe, L. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 339.
- [30] Dua, D.; Ye, X.; Zhang, J.; Zeng, Y.; Tu, H.; Zhang, A.; Liu, D. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 686.
- [31] Sba, M.; Essis-Tomea, M.; Gombert, U.; Breton, T.; Pontie, M. *Sens. Actuators, B* **2007**, 124, 368.
- [32] Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação (COHIDRO). Aproveitamento hidroagrícola da área de influência do açude da barragem do rio

- Jabiberi. Projeto Executivo de Irrigação. Resumo, Brasil, 1985.
- [33] Lund, H. in: Organic Electrochemistry, H. LUND, BAIZER, M.M. (Eds.). New York: Marcel Dekker, 1991, 401-432.
- [34] Heineman, W. R.; Kissinger, P. T. *Amer. Lab.* **1982**, *11*, 29.
- [35] Miller, J. C.; Miller, J. N. Statistics for analytical chemistry, 3rd ed., Ellis Horwood, West Sussex, 1993, 101-137.
- [36] BRASIL, Resolução CONAMA 357, março 2005. Dispões sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.