

XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

CONQUISTAS
& DESAFIOS
da Ciência do
Solo brasileira

De 05 a 10 de
agosto de 2007

Serrano Centro de
Convencões
Gramado/RS



XXXI
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CIÊNCIA
DO SOLO



De 05 a 10 de agosto de 2007 Serrano Centro de Convencões - Gramado-RS

Realização:



Promoção:



Apoio:



Gramado
Faz bem!

Patrocínio:



STORAENSO



Votorantim | Celulose e Papel





Determinação eletroanalítica do herbicida metribuzin em amostras de solo tratadas com efluente de esgoto

F. R. ANDRADE⁽¹⁾, R. A. de TOLEDO⁽²⁾ & C. M. P. Vaz⁽³⁾.

RESUMO - O metribuzin é um herbicida aplicado no solo para controle de plantas daninhas em diversos tipos de cultura. A maioria das metodologias analíticas desenvolvidas para determinação de pesticidas no meio ambiente emprega métodos cromatográficos. Estes métodos são precisos, sensíveis e seletivos, mas são caros e trabalhosos devido à necessidade de etapas de *clean-up* da amostra. Em virtude destas limitações, observa-se um crescimento expressivo de trabalhos que tem utilizado as técnicas eletroanalíticas para determinação de pesticidas em diversas matrizes. Desta forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinação do herbicida metribuzin utilizando o eletrodo de GPU e a SWV. A sensibilidade dessa metodologia será comparada com a obtida em análise de amostras de solução se solo. Foram utilizadas duas amostras de solos, uma submetida ao tratamento de efluente e outra que não recebeu este tratamento. Primeiramente, foram otimizados os parâmetros experimentais (pH 2,0) e da técnica de SWV ($f = 40 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_i = 5 \text{ mV}$, $t_{acc} = 10 \text{ s}$, e $E_{acc} = -300 \text{ mV}$) que resultassem em maior sensibilidade analítica. Em seguida, curvas analíticas foram construídas em eletrólito de suporte (água Milli-Q acidificada com H_2SO_4). A potencialidade da metodologia foi avaliada a partir da sensibilidade ($LD = 1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 6,5 \mu\text{g L}^{-1}$), precisão (repetibilidade e reprodutibilidade iguais a 1,9 % e 3,9 %, respectivamente) e exatidão (bias = 1,9 %). Os resultados foram bastante significativos, o que motivou a aplicação da metodologia eletroanalítica em soluções de solo. Em seguida, foram construídas curvas analíticas em soluções de solo acidificadas com H_2SO_4 . Os limites de detecção e quantificação obtidos foram $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10,7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Foram realizados experimentos de recuperação do herbicida em solução de solo fortificada com o padrão analítico do metribuzin. A recuperação média obtida foi igual a 87,9% para a amostra de solo submetida ao tratamento com efluente e 90,6% para a amostra testemunha. A metodologia eletroanalítica desenvolvida é sensível, precisa e exata para a análise de rotina do herbicida metribuzin.

Introdução

O metribuzin (4-amino-b-*tert*-butil-3-metilto-1,2,4-triazina-5(4H)-ona), cuja estrutura é apresentada na Figura 1, é um herbicida pertencente ao grupo das triazinonas e possui uma classificação toxicológica IV, ou seja, é pouco tóxico. Este herbicida é utilizado no pré e no pós-plantio em pré-emergência, bem como no plantio direto, para controle de plantas daninhas nas culturas de aspargo, batata, café, cana-de-açúcar, mandioca, soja, tomate e trigo. Sua forma de ação é por meio da inibição da fotossíntese das plantas [1,2]. A maioria das metodologias analíticas desenvolvidas para determinação deste herbicida no meio ambiente emprega técnicas cromatográficas. Estes métodos são precisos, sensíveis e seletivos, porém são caros e trabalhosos devido ao fato da necessidade de etapas de *clean-up* da amostra. Em virtude dessas limitações, observa-se um crescimento expressivo de trabalhos que utilizam técnicas eletroanalíticas para determinação de pesticidas em diversas matrizes [3].

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma das técnicas eletroquímicas de pulso mais rápidas e sensíveis e os limites de detecção alcançados podem ser comparados, em alguns casos, aos das técnicas cromatográficas. Além disso, a análise dos resultados também possibilita a avaliação cinética e mecanística considerando-se espécies adsorvidas ou não à superfície do eletrodo de trabalho [4].

O eletrodo composto de grafite-poliuretana foi utilizado na determinação eletroanalítica da dopamina, hidroquinona e antidepressivos com boa sensibilidade e seletividade, tornando-se, portanto, um material promissor para desenvolvimento de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de outros compostos, tais como os pesticidas. Além disso, este eletrodo apresenta algumas vantagens sobre eletrodos clássicos, como melhoria no sinal ruído, elevada resistência mecânica e estabilidade em sistemas de fluxo [5, 6].

O metribuzin é moderadamente adsorvido na maioria dos solos. Possui alta afinidade pela matéria orgânica do solo, mas é menos fortemente adsorvido na argila. A adsorção diminui com o aumento do pH. Este herbicida é lixiviável em terrenos arenosos com baixo teor de matéria

⁽¹⁾ Primeiro Autor Mestrando do PPG do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São-Carlense, 400, São Carlos, SP, CEP 13560-970. E-mail: fernanda@cnpdia.embrapa.br (apresentador do trabalho).

⁽²⁾ Segundo Autor é bolsista de Pós-Doutorado Júnior do CNPq, Embrapa Instrumentação Agropecuária. R. 15 de novembro, 1452, São Carlos, SP, CEP 13560-970.

⁽³⁾ Terceiro Autor é Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária. R. 15 de novembro, 1452, São Carlos, SP, CEP 13560-970.

Apoio financeiro: CNPq (Proc. n.º 151810/2005-2 e 302660/2003-8).

orgânica. No entanto, apresenta um potencial intermediário de lixiviação em solos de textura média e é imóvel em solos pesados, com alto teor de matéria orgânica. Seu K_{oc} médio é de 60 mL g^{-1} [2].

Palavras-Chave: metribuzin, solução de solo, determinação eletroanalítica.

Material e métodos

A. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de pureza analítica (Sigma) e foram usados sem purificação prévia. As soluções foram preparadas utilizando água purificada em sistema Milli-Q da Millipore®. A solução estoque de metribuzin ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada em água e conservada sob a proteção da luz.

B. Amostras de solo

As amostras de solo (Latossolo Vermelho Amarelo) foram coletadas na Fazenda Santa Cândida, próxima ao município de São Carlos, SP, a uma profundidade de 0 a 20 cm em área contendo plantação de goiabeiras submetidas ao tratamento do efluente (aplicação mensal de 100 litros/planta) proveniente de uma fossa séptica biodigestora (EMBRAPA-CNPDIA) e também em uma área que não recebeu o tratamento com efluente (testemunha). As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2,0 mm.

C. Metodologias

As medidas voltamétricas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT®, em uma célula convencional de vidro Pyrex®, com tampa em Teflon® para o posicionamento dos eletrodos de trabalho (eletrodo compósito grafite (60%)/poliuretana ($\phi = 3,0 \text{ mm}$)), de referência (eletrodo de calomelano saturado) e auxiliar (fio de platina de $1,0 \text{ cm}^2$ de área). O eletrodo compósito foi preparado de acordo com a metodologia proposta por Mendes e colaboradores [7].

A análise granulométrica das amostras de solo foi feita em um analisador gravimétrico desenvolvido pela EMBRAPA-CNPDIA, o qual mede a distribuição do tamanho das partículas do solo (areia, silte e argila), baseados na atenuação de um feixe de raios gama e no princípio da sedimentação de partículas em um meio líquido [8].

As análises químicas das amostras de solo (pH CaCl_2 , teor de matéria orgânica, acidez potencial dos solos, Al e CTC) foram realizadas pelo Laboratório Agrotécnico de Piracicaba, SP.

A potencialidade da metodologia eletroanalítica para a análise do metribuzin foi avaliada em termos da sensibilidade (limite de detecção e de quantificação), da precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) e da exatidão (Erro relativo, Bias). Os limites de detecção e de quantificação foram calculados por meio das equações: $3\sigma/\theta$ e $10\alpha/\theta$, respectivamente. O termo σ refere-se à média aritmética de 10 voltamogramas do

branco e θ ao coeficiente angular da curva analítica. A precisão da metodologia foi calculada em um dia de experimento (repetibilidade, $n = 10$) e em dias diferentes (reprodutibilidade, $n = 6$) para uma solução de metribuzin igual a $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A exatidão foi avaliada em termos do erro relativo (Bias) nos experimentos de recuperação do herbicida no eletrólito de suporte.

Os experimentos de recuperação do herbicida em solução de solo fortificada com o padrão analítico do metribuzin foram realizados em duplicata. Em 2,0 gramas de solo seco e peneirado foi adicionando $120 \mu\text{L}$ ($5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) de uma solução do herbicida e 20 mL de água Milli Q acidificada (pH 2,0). A solução foi agitada por 4 horas e centrifugada a 13500 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi analisado pela metodologia eletroanalítica desenvolvida por meio do método de adição de padrão.

Resultados

O desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação do metribuzin em soluções de solo consistiu, primeiramente, na otimização dos parâmetros experimentais (pH = 2,0) e da técnica de SWV, tais como a frequência ($f = 40 \text{ s}^{-1}$), amplitude ($a = 50 \text{ mV}$), incremento de varredura ($\Delta E_i = 5 \text{ mV}$), tempo de acumulação ($t_{acc} = 30 \text{ s}$) e potencial de acumulação ($E_{acc} = -300 \text{ mV}$), que resultassem em maior sensibilidade analítica. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros otimizados. Em seguida, curvas analíticas foram construídas no intervalo de $1,5 \times 10^{-6}$ a $11,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito de suporte (água Milli-Q acidificada com H_2SO_4). A partir dos resultados obtidos quanto à sensibilidade, precisão e exatidão da metodologia, as quais são apresentadas na Tabela 1, foi possível avaliar a potencialidade da técnica eletroanalítica para a análise do herbicida metribuzin. De maneira geral, os resultados foram bastante significativos, o que motivou a aplicação da metodologia eletroanalítica em soluções de solo.

As amostras de solo (LVA) apresentaram teores de argila, silte e areia, característicos de solos com textura arenosa (85% de areia, 6,9% de argila e 8,2% de silte).

A adição de efluente promoveu o incremento de algumas propriedades químicas do solo, como por exemplo, o pH, o teor de matéria orgânica, a CTC e uma diminuição da acidez potencial dos solos, em relação à amostra testemunha, como apresentado na Tabela 2.

Após a caracterização físico-química do solo em estudo, curvas analíticas foram construídas em soluções de solo acidificadas com H_2SO_4 (Figura 2) no mesmo intervalo de concentração em que foi utilizado no eletrólito de suporte. A sensibilidade, propriamente dita, dada pela inclinação da reta, foi de $0,3 \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ para a curva analítica em eletrólito de suporte e $0,2 \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$ para a curva analítica em solução de solo. Os limites de detecção ($3,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e de quantificação ($10,7 \mu\text{g L}^{-1}$) alcançados são satisfatórios e indicam que a metodologia eletroanalítica pode ainda ser utilizada na análise do herbicida em águas destinadas ao consumo humano, uma vez que a concentração recomendada de metribuzin em água potável,

pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), é de até $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Experimentos de recuperação do herbicida também foram realizados em soluções de solo previamente fortificado com uma solução de metribuzin de concentração igual a $5,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A recuperação média obtida foi igual a 87,9% para a amostra de solo submetida ao tratamento com efluente e 90,6% para a amostra testemunha.

Discussão

A metodologia eletroanalítica desenvolvida é sensível, precisa e exata para a análise de rotina do herbicida metribuzin.

Como pode ser observado na Figura 2, a sensibilidade do método, avaliada pela inclinação da curva analítica, foi pouco influenciada pelas partículas de solo dispersas na solução que possivelmente poderiam bloquear os sítios ativos do eletrodo de grafite-poliuretana e conseqüentemente inviabilizar a análise do herbicida nesta matriz.

Os valores de recuperação alcançados com a aplicação da metodologia eletroanalítica desenvolvida em soluções de solo podem ser atribuídos à afinidade do herbicida pela matéria orgânica presente no solo.

Agradecimentos

EMBRAPA – CNPDIA, IQSC – USP, CNPq (Proc. N° 151810/2005-2 e 310750/2006-7).

Referências

[1] Ludvik, J.; Rield, F.; Liska, F.; Zuman, P. Electrochemical reduction of metribuzin. *Electroanalysis*, 13: 869, 1998.

- [2] Rodrigues, B. N.; Almeida, F. S. Guia de herbicidas. 5 ed. Londrina, 2005. p. 373-377.
- [3] Castanho, G. M.; Vaz, C. M. P., Machado, S. A. S. Electroanalytical procedure for determination of methylparathion in soil suspensions and application for sorption studies with Brazilian soils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14: 594, 2003.
- [4] Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Avaca, L. A. Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. *Química Nova*, 26: 844-849, 2003.
- [5] Toledo, R.A.; Santos, M.C.; Silva, A.B.F.; Honório, K.M.; Cavalheiro, E.T.G.; Mazo, L.H. Use of graphite polyurethane composite electrode for imipramine oxidation – mechanism proposal and electroanalytical determination. *Analytical Letters*, 39: 507-520, 2006.
- [6] Toledo, R.A.; Santos, M.C.; Cavalheiro, E.T.G.; Mazo, L. H. Determination of dopamine in synthetic cerebrospinal fluid by SWV with a graphite-polyurethane composite electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381: 1161-1166, 2005.
- [7] m³ m⁻³, Mendes, R.K., Claro Neto S., CAVALHEIRO, E.T.G. Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. *Talanta*, 257: 909-917, 2002.
- [7] Vaz, C.M.P., de Mendonça, J.N., Macedo, A., Soil particle size fractions determined by gamma-ray attenuation. *Soil Science*. 164: 403-410, 1999.

Tabela 1. Parâmetros de validação da metodologia eletroanalítica desenvolvida para a análise do herbicida metribuzin em água Milli Q acidificada.

Parâmetro	Valor
Limite de detecção (LD)	2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de quantificação (LQ)	7,3 $\mu\text{g L}^{-1}$
Repetibilidade	1,9 %
Reprodutibilidade	3,9 %
Recuperação	102,1 % \pm 0,2 %
Bias	1,9 %

Tabela 2. Resultados das análises químicas realizadas nas amostras de solo tratada com efluente e testemunha.

Amostra de solo	pH CaCl_2	MO g dm^{-3}	CTC $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$	H+Al $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$
Efluente	4,9	32	68	34
Testemunha	3,7	26	37	58

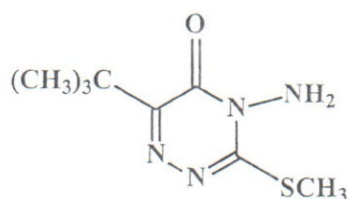


Figura 1. Estrutura química do herbicida metribuzin.

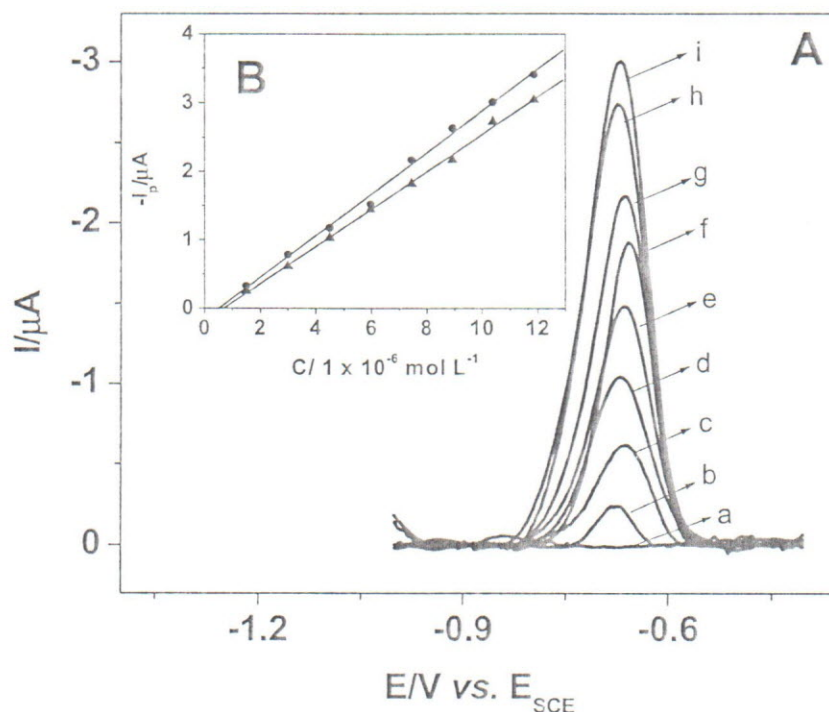


Figura 2. A- Voltamogramas de onda quadrada variando-se a concentração de metribuzin adicionada em solução de solo acidificada (pH 2,0): (a) branco (b) 1,5 (c) 2,9 (d) 4,5 (e) 5,9 (f) 7,4 (g) 8,9 (h) 10,4 e (i) 11,8. $f = 40 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_i = 5 \text{ mV}$, $t_{\text{acc}} = 30 \text{ s}$ e $E_{\text{acc}} = -300 \text{ mV}$. B- Curvas analíticas: (●) Água Milli Q acidificada (pH 2,0), $r^2 = 0,998$ e (▲) Solução de solo acidificada (pH 2,0), $r^2 = 0,999$.