

# 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  
Convenções  
Gramado/RS



XXXI  
CONGRESSO  
BRASILEIRO  
DE CIÊNCIA  
DO SOLO



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

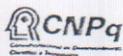
Realização:



Promoção:



Apoio:



Gramado  
Faz bem!

Patrocínio:



Celulose e Papel



Grupo Arcelor



SP 10625

# Metodologia eletroanalítica para a determinação de paration metílico em solo com microeletrodo de irídio recoberto com filme de mercúrio

P.R.V. SILVA JR.<sup>(1)</sup>, C.M.P. VAZ<sup>(2)</sup>

**RESUMO** - Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para a determinação do inseticida paration metílico, de ampla utilização no Brasil e de importância relevante enquanto poluente do solo, dada sua toxicidade. Como ferramenta de determinação foi utilizado um microeletrodo de irídio (diâmetro: 150  $\mu\text{m}$ ) recoberto com filme fino de mercúrio eletrodepositado por cronoamperometria. As determinações foram feitas utilizando-se as técnicas de voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica. Foi testado o comportamento do inseticida frente à variações de velocidade de varredura e varreduras sucessivas e feitas determinações do paration metílico em água e um Latossolo Vermelho Amarelo da região de São Carlos, SP.

**RESUMO** - O paration metílico é um inseticida organofosforado, de ampla utilização no Brasil e que necessita de metodologias precisas para sua determinação no solo. Com o objetivo de determinar o inseticida *in-situ*, foi construído e caracterizado um microeletrodo de irídio, recoberto com um filme fino de mercúrio eletrodepositado, para atuar como sensor em análises de água e solo. A otimização dos parâmetros eletroanalíticos foi realizada em água com a adição de tampão fosfato para a manutenção do pH na faixa de 7,0. O solo estudado foi um Latossolo Vermelho Amarelo, coletado na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP. A metodologia desenvolvida mostrou resultados com variações de ordem de 10%, devido à diferenças na formação do filme de mercúrio sobre o irídio. Para minimizar o efeito dessas variações foi feita uma normalização e a metodologia foi validada por meio de experimentos de recuperação em soluções padrão em 3 concentrações diferentes. O paration metílico mostrou boa resposta voltamétrica em água e solo, sendo obtida uma curva analítica ( $r = 0,998$ ), onde o limite de detecção calculado foi da ordem de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . As medidas em solo se mostraram menos sensíveis, mas mantendo o mesmo comportamento do analito estudado. Os resultados obtidos demonstram que a determinação do inseticida paration metílico em solo pode ser feita de forma satisfatória, sem o tratamento prévio das

amostras, com a utilização de um microeletrodo de irídio recoberto com filme fino de mercúrio, aplicado *in situ*.

## Introdução

O paration metílico (O,O - dimetil O-4-nitrofenil fósforotioato), apresentado na Figura 1, é um inseticida organofosforado, amplamente usado no Brasil para o controle de pestes em culturas como a de cereais, frutas, vegetais, amendoim, soja, batata, cana-de-açúcar e café [1].

Sua ação se dá por contato, em operação com o sistema respiratório (inalação) e digestivo (ingestão). O paration metílico é um conhecido inibidor da enzima acetilcolinesterase (essencial para o funcionamento do sistema nervoso central de insetos), o que causa a morte das espécies. O Paration Metílico é extremamente tóxico, sendo potencialmente danoso para mamíferos [2].

Microeletródos são sensores eletroquímicos que possuem pelo menos uma de suas dimensões da ordem de micrometros, sendo a forma usual encontrada a de micro-disco.

Devido à pequena magnitude da corrente ( $I$ ) que percorre o eletrodo, o produto  $iR$  (queda ôhmica) é geralmente muito baixo para uma ampla faixa de resistência ( $R$ ). Desta forma, microeletródos são muito adequados para estudos de reações eletroquímicas em meios altamente resistivos. Esta vantagem permite também a realização de medidas em soluções aquosas com baixa força iônica. Os microeletródos são úteis em medidas onde a adição de um eletrólito suporte não é possível ou indesejável, o que minimiza possíveis contaminações e interferências e evita alterações cinéticas e termodinâmicas devido a possíveis especiações do analito, sendo, deste modo, os microeletródos uma importante ferramenta de estudos *in vivo* ou *in situ*, onde a adição de eletrólito suporte e/ou a deaeração muitas vezes não são possíveis [3].

Para propósitos de medidas, o mercúrio é um material eletrodico que oferece grande sensibilidade eletroanalítica, devido ao seu amplo domínio de substâncias eletroativas, e ao seu grande sobre-potencial na direção do hidrogênio. Devido a esse fato, filmes finos de mercúrio são eletrodepositados em um substrato condutor, que consiste em um disco, neste caso, para formar o sensor baseado em

<sup>(1)</sup> Primeiro Autor é Doutorando pelo Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, junto à EMBRAPA - Instrumentação Agropecuária. IQSC/USP - Av. Trabalhador São Carlense, 400, CP 780, CEP 13.560-970, São Carlos, SP. EMBRAPA - Instrumentação Agropecuária - Av. XV de Novembro, 1452, Laboratório de Sensores, São Carlos, SP, CEP 13.560-970. E-mail: paulo\_roberto@iqsc.usp.br (apresentador do trabalho)

<sup>(2)</sup> Segundo Autor é Pesquisador da EMBRAPA - Instrumentação Agropecuária, Av. XV de Novembro, 1452, São Carlos, SP, CEP 13.560-970. Apoio financeiro: FAPESP (proc. 03/07810-6) e CNPq (310750/2006-7).

um microeletrodo de mercúrio. O irídio preenche todos os requisitos essenciais para um excelente substrato microeletrodico sobre o qual o filme de mercúrio pode ser depositado, sendo que, em adição à sua inércia química e alta condutividade elétrica, o irídio possui uma solubilidade muito baixa em mercúrio (abaixo de  $10^{-6}\%$ ), a qual previnem possíveis formações de compostos intermetálicos, e uma molhabilidade superficial com o mercúrio que favorece a formação de uma semi-esfera de Hg altamente aderentes [4].

**Palavras-Chave:** Paration Metílico, Solo e Microeletrodos

### Material e métodos

O microeletrodo de irídio, previamente construído e caracterizado. Foi submetido à uma varredura cronoamperométrica por 3600s à  $-0,4V$  em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich, 99%) para a formação do filme fino de mercúrio. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. A solução do inseticida paration metílico foi preparada pela dissolução do padrão analítico, em pó, do inseticida (Rhiedel, 99%) em etanol na concentração de  $2 \text{ mg mL}^{-1}$  e o pH mantido em 6,8 com a ajuda de solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial para a caracterização da resposta do paration metílico. Também foram feitos testes de estabilidade do filme de mercúrio frente a medidas sucessivas em diversas concentrações.

Após essas caracterizações foram obtidas curvas analíticas em água e em solução de solo, e calculados os limites de detecção. Para o caso da curva obtida em água, foram feitos testes de recuperação com soluções padrão e obtidos os resultados por meio do tratamento estatístico de normalização, tendo em vista os altos coeficientes de variação obtidos. Foram feitas determinações in-situ do metil paration com o uso de um sistema portátil de medidas (Palm-Sens®)

### Resultados

Foram obtidos inicialmente resultados de caracterização da resposta do paration metílico frente ao microeletrodo de irídio recoberto com filme fino de mercúrio por voltametria de pulso diferencial (Figura 2).

Após a caracterização da resposta do inseticida paration metílico, foram avaliadas diversas velocidades de varredura, onde observou-se um aumento das correntes de pico com o aumento da velocidade, sugerindo uma rápida cinética de redução do paration metílico. Sendo assim, foi escolhida a velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  como a velocidade de trabalho.

Avaliou-se também a estabilidade do filme eletrodepositado para sucessivas medidas em solução

com paration metílico na condição de análise estabelecida ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ , pH 6,8 com tampão fosfato). Para tanto foram realizadas 50 medidas sucessivas, para uma solução contendo  $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  de paration metílico, com um único eletrodepósito de Hg e com eletrodepósitos diferentes. Observou-se que, mesmo mantendo-se as mesmas condições de eletrodeposição do mercúrio na superfície do irídio, há uma variação considerável nas correntes de pico para diferentes filmes. Assim, visando-se eliminar este efeito de variabilidade do filme eletrodepositado, foi aplicado o tratamento estatístico de normalização durante o processamento das correntes obtidas. O potencial de resposta sofreu pouca variação com as varreduras sucessivas.

A variação observada na corrente de pico normalizada foi relativamente pequena, com uma tendência de queda com o número de medidas, sendo que a perda em termos de resposta foi de aproximadamente 13% em 50 medidas, 7% em 30 medidas e 4% em 20 medidas.

Concluído todo o desenvolvimento da metodologia, foram obtidas as curvas analíticas em solução aquosa com tampão fosfato. Os resultados obtidos mostraram um coeficiente de variação da ordem de 10% para medidas com um mesmo eletrodepósito de mercúrio e uma variação de até 20% para eletrodepósitos diferentes. Essas variações são causadas pelas diferenças no filme de mercúrio formado em cada eletrodeposição. Para minimizar este efeito, as curvas analíticas também foram normalizadas por um valor de referência, obtido da própria curva a uma dada concentração e todos os testes de recuperação com soluções padrão foram feitos usando-se as curvas normalizadas, obtendo-se variações bem menores. O limite de detecção obtido foi de  $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para se avaliar a eficiência da metodologia de determinação desenvolvida para o paration metílico, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas e suas correntes de respostas foram interpoladas na curva analítica de trabalho, para sua determinação e comparação. Antes das determinações das soluções de teste, foi preparada e medida uma solução referência, de paration metílico (na concentração de  $20 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e sua corrente de pico medida foi utilizada como valor de referência, para a normalização das correntes de pico e utilização da curva de calibração normalizada.

O procedimento utilizado apresentou um resultado satisfatório, com um erro médio de 13% na determinação das concentrações.

Para avaliação do efeito da matriz do solo foi feita uma comparação entre medidas em água pura e solo, apresentada na Figura 3. Observa-se uma diminuição na tangente da curva analítica devido à presença de substâncias interferentes como metais, colóides minerais e orgânicos dissolvidos na solução do solo. A presença desses solutos na solução pode dificultar a transferência eletrônica durante a reação de redução por reação com o paration metílico e mesmo adsorver na superfície do eletrodo. Outro aspecto é a diferença de pH entre as 2 soluções, que pode causar diferenças nas respostas dos voltamogramas.

Este comportamento está de acordo com o descrito em outros trabalhos de determinação do pesticida paration metílico [1]. A detecção mínima obtida no solo para o trabalho citado foi de  $230 \mu\text{g L}^{-1}$ , ou seja, maior do que os  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  obtida para a amostra pura em tampão fosfato, no presente estudo.

As medidas *in-situ* foram realizadas com o sistema apresentado na Figura 4, com o uso do potenciostato portátil Palm-Sens® e a aplicação do inseticida diluído em água na superfície do solo e realizadas medidas periódicas da dissipação do pesticida após a aplicação. Verificou-se que neste caso há uma diminuição rápida da disponibilidade do inseticida na solução do solo devido a sua movimentação por percolação e adsorção no solo (Figura 5). O resultado obtido mostrou que após 60 minutos houve uma diminuição de 60% da concentração inicial do inseticida em solução.

### Discussão

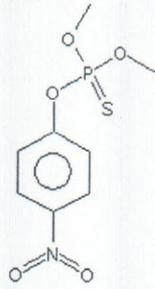
A partir dos resultados obtidos pode-se verificar a viabilidade da utilização do microeletrodo de irídio recoberto com filme de mercúrio para a determinação de pesticidas em solo, com possibilidade para diversas determinações, inclusive medidas *in situ*. Os resultados obtidos, após tratamento estatístico de normalização, mostram coeficientes de variação bastante aceitáveis, demonstrando a validade da metodologia desenvolvida. Os voltamogramas obtidos demonstram que a influência de interferentes do solo não inviabiliza a medida, pois apesar da queda na corrente de resposta, medidas em solo podem ser feitas com um bom nível de confiabilidade.

### Agradecimentos

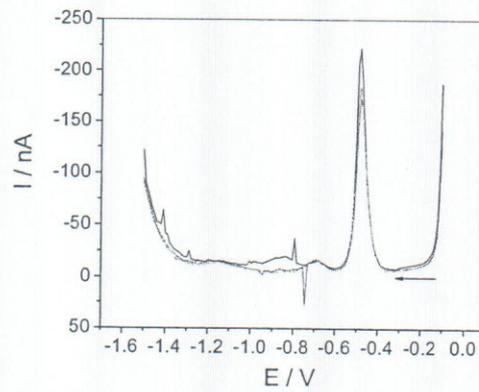
Os autores gostariam de agradecer a FAPESP pelo financiamento do projeto e recursos de auxílio (projeto nº 03/07810-6) e ao CNPq (310750/2006-7).

### Referências

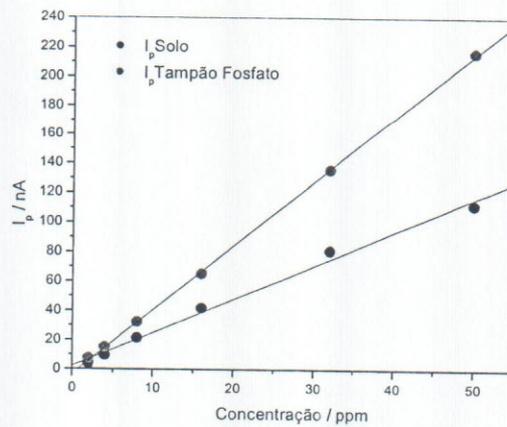
- [1] CASTANHO, G.M.; VAZ, C.M.P. & MACHADO, S.A.S. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14(4): 594-600, 2003.
- [2] SINGH, N.; WAHID, P.A.; MURTY, M.V.R. & SETHUNATHAN, N. *J. Environmental Science and Health*, B25(6): 713-728, 1990.
- [3] WEHMEYER, K.R. & WIGHTMAN, R.M. *Analytical Chemistry*, 57:1989-1993, 1985.
- [4] TAVARES, M.C., MACHADO, S.A.S. & MAZO, L.H. *Electrochimica Acta*, 46: 4359, 2001.



**Figura 1.** Estrutura molecular do inseticida organofosforado paration metílico.



**Figura 2.** Voltamogramas de pulso diferencial do inseticida paration metílico, na concentração de  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  em tampão fosfato (pH 6,8) com microeletrodo de irídio recoberto com mercúrio. Velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  e altura de pulso de 50 mV.



**Figura 3.** Curvas analíticas obtidas por voltametria de pulso diferencial, com eletrodo de irídio com eletrodeposição de mercúrio para o paration metílico em tampão fosfato e solução do solo.

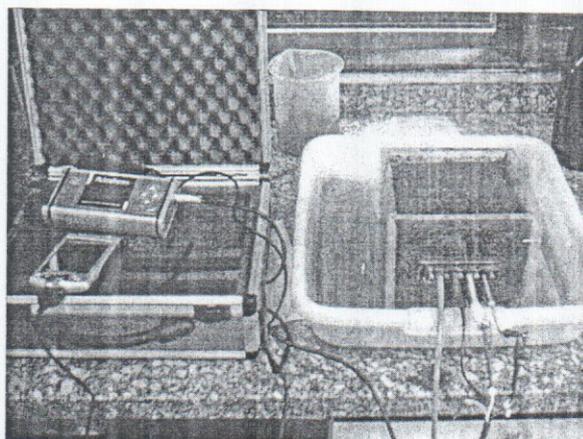


Figura 4. Sistema de determinação do paration metílico em solo, com o auxílio do potenciostato portátil Palm-Sens® e de uma cela eletroquímica porosa.

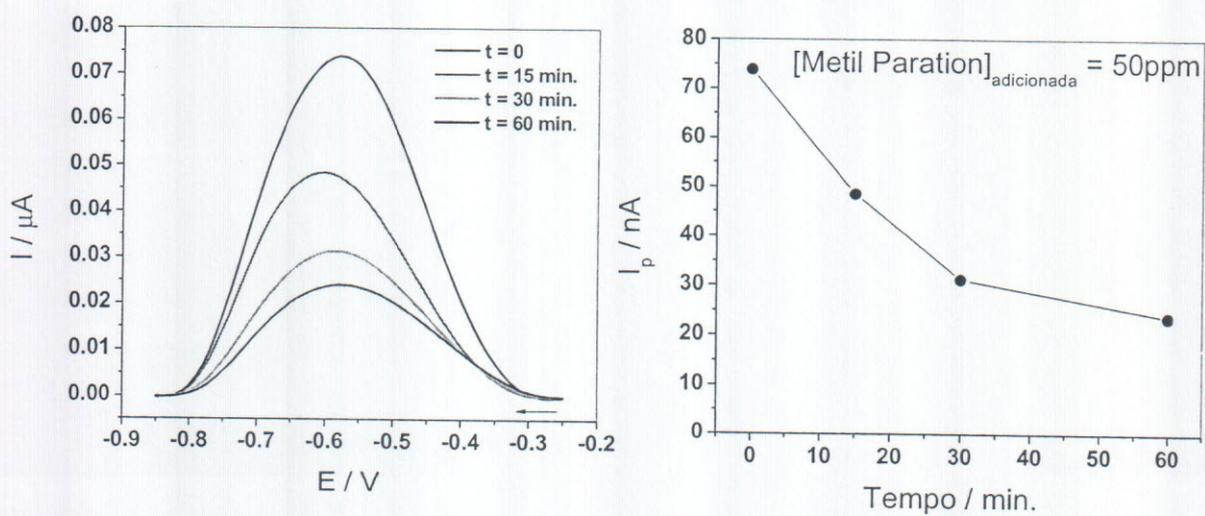


Figura 5. Cinética da dissipação do inseticida paration metílico após aplicação em um Latossolo Vermelho Amarelo, da região de São Carlos, SP.