



**Universidade Federal de Mato Grosso
Instituto de Ciências Exatas e da Terra
Departamento de Química
Curso: Bacharelado em Química**

ISABELA KAROLINE THOMANN DA SILVA CUNHA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HERBICIDA ATRAZINA: UMA
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

**CUIABÁ
2022**

ISABELA KAROLINE THOMANN DA SILVA CUNHA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HERBICIDA ATRAZINA: UMA
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Monografia como parte da pesquisa em química do curso bacharelado em química com atribuições tecnológicas da Universidade Federal de Mato Grosso.

Orientador: Prof. Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho

ISABELA KAROLINE THOMANN DA SILVA CUNHA

**DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DO HERBICIDA ATRAZINA: UMA
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Aprovado em: __/__/__

Isabela Karoline Thomann Da Silva Cunha
(Discente)

Prof. Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho
(Orientador)

Prof. Dr. Gabriel Luiz Cruz de Souza
(Membro da banca)

Profa. Dra. Tereza Auxiliadora Nascimento Ribeiro
(Membro da banca)

Julho de 2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, as minhas mães Elaine e Kelly, pelo carinho, amor, apoio e por serem exemplos em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Às vezes, precisamos refletir sobre os nossos atos para entender melhor o caminho que estamos trilhando e assim, mudar o que for preciso. Tanto as benfeitorias, quanto às críticas exercem um papel importante em nosso desenvolvimento e saber aceitar ambas é o que faz a diferença para que o objetivo seja alcançado. E por saber aceitar e entender o processo, nesse momento sinto que alcancei o meu objetivo.

Quero agradecer primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades encontradas em meu caminho.

A todas as minhas mães, Elaine, Kelly, Letícia, Tia Adryana. Pelo amor, incentivo e por todo apoio emocional e financeiro.

A Profa. Dra. Aline Carlos de Oliveira pela paciência, pelos ensinamentos, não somente aqueles que vão me servir profissionalmente, mas também por aqueles, que levo por toda vida, os quais certamente me tornaram uma Mulher melhor e mais justa. Agradeço de todo coração pela confiança em mim investida, por todos os momentos em que estivemos juntas na pesquisa e na vida pessoal e por ser uma “Mãe” (incluindo as inúmeras puxadas de orelha, mas assim como uma mãe, hoje vejo que nenhuma foi dada sem um ótimo motivo, e que todas elas foram para o meu crescimento pessoal). Você sem dúvidas marcou minha vida. Levar-te-ei em meu coração por toda a minha trajetória.

A meus avós, por ajudarem significativamente na minha criação e na criação de minha filha, e que nos momentos de minha ausência, dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente! Obrigada pela contribuição valiosa.

A todos os meus amigos de faculdade, aos meus melhores amigos, aos colegas e aos companheiros de trabalhos, por fazerem parte da minha formação, do meu desenvolvimento pessoal, pela parceria, por muitas vezes acreditarem mais em mim do que em vocês mesmos e por continuarem presentes em minha vida.

Ao Prof. Dr. Renato, que esteve sempre presente desde o início do nosso trabalho desenvolvido em laboratório, por fornecer e construir alguns eletrodos para nossa pesquisa ao longo dos anos, e pelos churrascos e confraternizações realizados com o intuito de nos tornarmos uma equipe melhor e mais unida.

Ao Instituto de Química da Universidade de Mato Grosso pela infraestrutura oferecida e em especial aos técnicos de laboratório, secretários e coordenação do curso. Aos professores Ailton, Adriano, Michelle e Marilza do laboratório Genmat por todo o auxílio e convivência.

Enfim a todos que direta ou indiretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado.

“Educar é crescer. E crescer é viver. Educação é, assim, vida no sentido mais autêntico da palavra.”

Anísio Teixeira.

“Foi o tempo que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante.”

Antoine de Saint-Exupéry.

RESUMO

O uso de agrotóxicos (substâncias químicas com o propósito de conseguir a eliminação e/ou o controle das pragas em ambientes que estas não sejam benéficas) apresenta um crescimento considerável nas últimas décadas. No entanto, durante a aplicação nas lavouras uma parte destes pesticidas não é totalmente utilizada, e o resto, não utilizado, é o que chamamos de resíduo, que podem ser espalhados pelo meio, poluindo corpos d'água naturais, solo, ar e alimentos consequentemente. As triazinas são usadas como herbicidas na agricultura, mas seu uso indiscriminado e sem critérios trouxeram e estão trazendo problemas muito sérios para o ambiente e saúde humana. Faz-se então necessário o monitoramento destas substâncias para medir seu impacto, as tecnologias de eletroanálise têm uma perspectiva positiva para determinar os herbicidas, envolvendo uma variedade de materiais de eletrodo de trabalho, ajudando a melhorar a seletividade da determinação. O presente trabalho de monografia teve como objetivos realizar uma Revisão Bibliográfica de técnicas eletroanalíticas na análise e determinação do herbicida atrazina, pertencente à classe das triazinas em vários meios, como águas naturais, solo e alimentos.

Palavras-chave: Atrazina, Métodos eletroanalíticos, Eletrodos.

ABSTRACT

The use of pesticides (chemical substances with the purpose of achieving the elimination and/or control of pests in environments where these are not beneficial) has shown considerable growth in recent decades. However, during application on crops, a part of these pesticides is not fully used, and the rest, not used, is what we call residue, which can be spread through the environment, polluting natural bodies of water, soil, air and food consequently. Triazines are used as herbicides in agriculture, but their indiscriminate and uncritical use have brought and are bringing very serious problems to the environment and human health. Monitoring of these substances is therefore necessary to measure their impact, electroanalysis technology has had a positive outlook for determining herbicides, involving a variety of working electrode materials, which helps to improve the selectivity of the determination. The present monograph work aimed to carry out a Bibliographic Review of electroanalytical techniques in the analysis and determination of the herbicide atrazine, belonging to the class of triazines in various environments, such as natural waters, soil and food.

Keywords: Atrazine, Electroanalytical Methods, Electrodes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comercialização anual de Atrazina no Brasil entre 2010 e 2014.....	15
Figura 2 - Fatores de ambiente que influenciam o controle de plantas daninhas para herbicidas aplicados ao solo	15
Figura 3 - Diagrama esquemático dos processos característicos de herbicidas em solos.....	16
Figura 4 - Fórmula estrutural da Atrazina	19
Figura 5 - Locais de ação de herbicidas inibidores do fluxo de elétrons	20
Figura 6 - Esquema mostrando os corredores de elétrons.....	20
Figura 7 - Via mais conhecida de biodegradação da atrazina.....	22
Figura 8 - Variação de potencial em função do tempo para a SWV (1) Voltamogramas esquemáticos de SWV onde: (2) representa um processo redox de sistema reversível e (3) de um sistema irreversível.	23
Figura 9 - Sinal de excitação proveniente da técnica VPD (A) e voltamograma típico da VPD (B)	23
Figura 10 - A) Perturbação aplicada, variando de E_i a E_f . B) resposta de corrente para um experimento de grau único de potencial.....	24
Figura 11 - Voltamogramas de onda quadrada, obtidos para a mistura da atrazina e ametrina, $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (cada composto). Experimental (1) e Ajustado (2) . Após a deconvolução tem-se a separação dos picos, atrazina (3) e ametrina (4) . Condições: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$	25
Figura 12 - Coletor de injeção sequencial para realizar SI-SWV. C = carreador (tampão BR de 40 mmol L^{-1} ($\text{pH} 2,0$) em NaNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$); SV, válvula de seringa; SP, bomba de seringa; HC, bobina de retenção (feita de 3 m de tubo PTFE de 0,8 mm de diâmetro interno); RV, válvula de seleção rotativa de oito portas; S, reservatório de amostra; B = 80 mmol L^{-1} de tampão BR ($\text{pH} 2,0$) em $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 ; SD = $2,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ solução padrão de atrazina (no caso de curvas de calibração este padrão é preparado no mesmo meio que a solução carreadora); DC, bobina de diluição/homogeneização em tubo de polietileno de 0,3 m de diâmetro interno de 2,0 mm; ECFC, célula de fluxo eletroquímica (a conexão entre ECFC e RV é feita de 0,27 m de tubulação de PTFE de 0,5 mm de diâmetro interno); W, desperdício.	28
Figura 13 - Mecanismo proposto para processo de redução dos pesticidas triazínicos no CuSAE	31
Figura 14 - (a) Vista geral e (b) representação esquemática de biossensores condutométricos; (1) Substrato; (2) Membrana; (3) Enzima; (4) Eletrodo; (5) Suporte.. ..	33
Figura 15 - Síntese de todas as etapas de obtenção do minissensor proposto	34
Figura 16 - Em A) célula eletroquímica construída com materiais de baixo custo e B) Conjunto para análise: conector, minissensor e célula eletroquímica... ..	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos resultados obtidos para amostras de água do rio, enriquecidas com $25 \mu\text{g L}^{-1}$ atrazina analisada por SWV e HPLC	26
Tabela 2 – Resultados para águas fluviais enriquecidas com atrazina em concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras 2, 4, 6 e 8 são as mesmas amostras 1,3, 5 e 7, respectivamente, mas enriquecido com $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de ácido húmico	27
Tabela 3 – Resultados da análise de amostras de solo.....	29
Tabela 4 – Valores de recuperação de atrazina obtidos com CuSAE em amostras de eletrólito puro e água natural usando SWV (todos os experimentos foram realizados em triplicata).....	30
Tabela 5 - Medidas de recuperação de atrazina e ametrina no CuSAE, em amostras de eletrólito puro e água natural, por SWV. Experiências realizadas em triplicado..	31
Tabela 6 – Parâmetros analíticos para determinação atrazina	32
Tabela 7 - Parâmetros analíticos para determinação ametrina.....	32
Tabela 8 - Determinação de Atrazina em amostras de água fortificadas a partir da represa da UFSCar.	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AdSV** - Adsorptive Stripping Voltammetry (Voltamétricas de stripping adsortivo)
- Ag/AgCl** – Eletrodo de referência Prata/Cloreto de prata
- ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- ATP** - Adenosina trifosfato
- BIFE** - Bismuth film electrode (Eletrodos de filme de bismuto)
- CONAMA** - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CuSAE** - Eletrodos de amálgama sólido de cobre-mercúrio
- DBO** - Demanda bioquímica de oxigênio
- DEA** - Desetilatrastina
- DIA** - Desisopropilatrastina
- DL₅₀** – Dose letal mediana
- DQO** - Demanda química de oxigênio
- EI** - Eletrodos impressos
- ERO** – Espécie reactiva de oxigênio
- FS** – Funções dos fotossistemas
- GA** - Glutaraldeído
- GC** – Gas Chromatography (Cromatografia gasosa)
- GCMS** – Gas chromatography - mass spectrometry (GC acoplado com Espectroscopia de massas)
- GC-NPD** – Gas chromatography nitrogen phosphorus detector (GC acoplado a um detector de nitrogênio e fósforo)
- HPLC** – High performance liquid chromatography (cromatografia líquida de alta eficiência)
- HMDE** - Hanging mercury drop electrode (Eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio)
- IA** – Ingredientes Ativos
- IBAMA** - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- ISE** – Ion-selective electrode (Eletrodo de íons seletivos)
- LD₅₀** – Dose letal mediana (substância ou tipo de radiação para matar 50% de uma população em teste)
- MIP** - Molecularly imprinted polymer (Polímero de impressão molecular)
- MSFA** – Monosegmented flow analysis (Análise em fluxo monossegmentado)
- SIA** - Sequential injection analysis (Análise sequencial por injeção)
- SWV** – Square wave voltammetry (Voltametria de onda quadrada)
- TMFEs** - Thin Mercury Film Electrode (Filme fino de mercúrio)
- USEPA** – United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
- VPD** - Voltametria de pulso diferencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. JUSTIFICATIVA.....	17
3. OBJETIVO	18
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
4.1 Considerações sobre a Atrazina	19
4.2 Métodos eletroanalíticos para determinação da Atrazina.....	23
4.2.1 Métodos utilizando o eletrodo de Mercúrio.....	25
4.2.2 Método utilizando eletrodo de amálgama sólido de Cobre-Mercúrio	29
4.2.3 Biossensor condutométrico de Tirosinase	33
4.2.4 Minissensores de Filme de Bismuto	34
4.2.5 Sensor potenciométrico baseado em Membrana de Impressão Molecular	36
5. CONCLUSÃO.....	37
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1. INTRODUÇÃO

O Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, em seu artigo 1º, inciso IV, é vigente nos dias atuais e define os agroquímicos como:

“Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 2002).

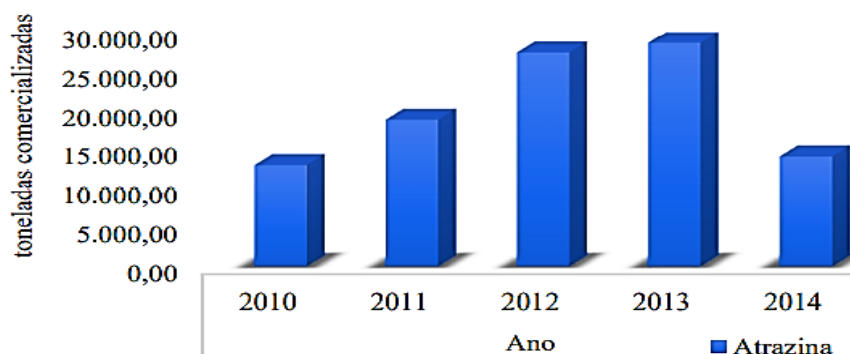
A expansão da agricultura para as áreas de vegetação natural é indesejável, pois isto reduziria a biodiversidade do planeta. A manutenção ou a melhoria da produtividade dos cultivos nas atuais terras cultivadas, seja aplicada a pequena propriedade ou em propriedades maiores, mostra-se necessário. Atualmente é difícil imaginar a melhoria na produção de alimentos sem o uso dos pesticidas, pois tais produtos melhoram a produtividade agrícola podendo, eventualmente, diminuir os preços dos alimentos e da mão de obra, atendendo assim ao aumento da demanda alimentícia devido ao crescimento populacional mundial. Apesar dos esforços de desenvolver métodos biológicos alternativos de controle de pragas, nada indica que em um curto prazo de tempo serão efetivamente utilizados, substituindo os atuais campeões de vendas, os agroquímicos.

O controle biológico das ervas daninhas é geralmente limitado, e seu controle manualmente é extremamente árduo e mesmo utilizando maquinaria é dificultoso, o que torna o uso de herbicida muito importante para o controle químico das plantas consideradas daninhas às lavouras.

Mesmo com todas as controvérsias, divergências e radicalizações de opiniões, nos últimos anos o Brasil tornou-se o principal destino de produtos banidos no exterior. Apesar de a atrazina ainda ser usada em muitos países sem muitas restrições, devido as suas características nocivas seu uso está banido na Alemanha desde 1992. Recentemente também foi banida em toda a Europa e muitos países africanos estão restringindo seu uso (FLEISCHER, 1998; COADY *et al.*, 2005; SALABERRIA *et al.*, 2009). No Brasil entre as diferentes classes de pesticidas, os herbicidas foram eleitos líderes de comercialização, durante o período de 2009 a 2012 (IBAMA, 2010). Esse fato se estendeu até o ano de 2014, (Figura 1), quando o país comercializou aproximadamente 295.000 toneladas de ingredientes ativos (IA) nas Unidades Federativas, entre elas o Pará com 4.303,34 toneladas de IA de

herbicidas vendidos (IBAMA, 2016).

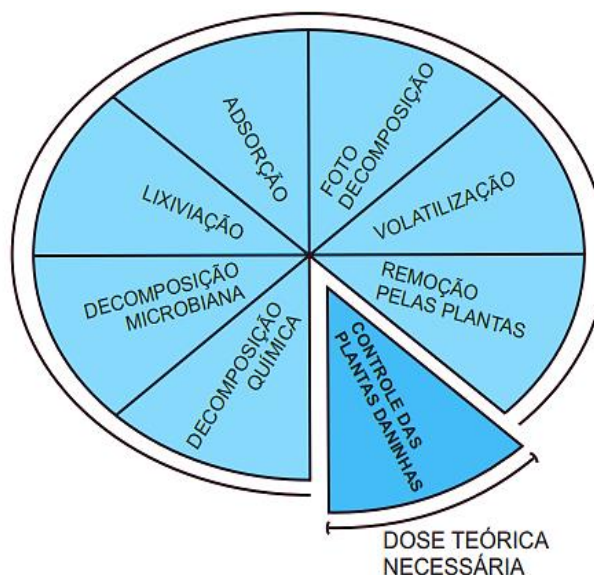
Figura 1 - Comercialização anual de Atrazina no Brasil entre 2010 e 2014.



Fonte: IBAMA, 2014.

A eficiência do pesticida está no fato de que normalmente são tóxicos a organismos vivos e de difícil degradação. Assim, estas substâncias também são frequentemente acumuladas em alguns órgãos e/ou são dispersos pelo ambiente, contaminando o solo e as águas subterrâneas e/ou superficiais. A quantidade de herbicida necessária para matar as plantas daninhas é apenas uma pequena parte do total aplicado. Existem sete processos diferentes que afetam a eficácia do herbicida no solo, Figura 2.

Figura 2 - Fatores de ambiente que influenciam o controle de plantas daninhas para herbicidas aplicados ao solo.

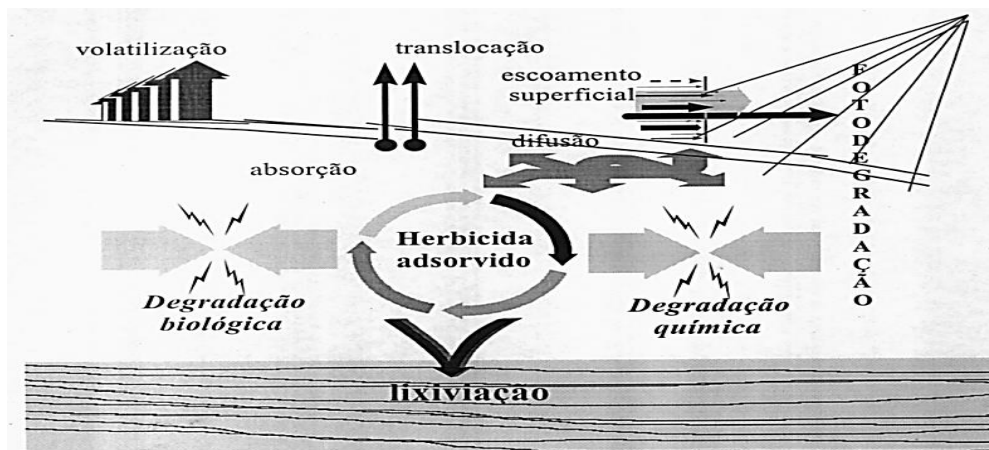


Fonte: RITTER, 1989.

ALVES FILHO (2002) afirma que aproximadamente de 90% dos agrotóxicos pulverizados no ambiente atingem populações de organismos não alvos. Sendo os ecossistemas aquáticos os principais corpos receptores destes contaminantes, sejam eles lançados diretamente ou através das descargas de efluentes, emitidos no ar ou depositados nos solos (COSTA *et al.*, 2008). Observando isto, SPADOTTO *et*

al., (2010) explicam que após a aplicação de um pesticida vários processos físicos, químicos, físico-químico e biológicos definem seu comportamento, já o destino dos pesticidas na natureza é regido por processos de retenção (sorção), transformação (fotólise, hidrólise, oxidação-redução e degradação biológica), transporte (deriva, volatilização, lixiviação, carreamento superficial), além das interações desses processos. A Figura 3 apresenta um modelo representativo para os processos que podem ocorrer entre os herbicidas e o solo.

Figura 3 - Diagrama esquemático dos processos característicos de herbicidas em solos.



Fonte: JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O., 1999.

A exposição humana a pesticidas acontece principalmente das seguintes formas: por inalação, através do contato com a pele, e também por via oral. Contato diário a doses altas é um problema grave que afeta a saúde de trabalhadores rurais e operários da indústria de agrotóxicos. Em contrapartida, a exposição indireta as doses baixas ocorrem diariamente com praticamente toda a população mundial, através da ingestão de alimentos e água contaminados por resíduos de pesticidas. Alguns estudos apontam a bioacumulação gradual através da ingestão de pequenas quantidades de certos agrotóxicos podem atingir concentrações que causam distúrbios hormonais e diminuição da viabilidade de espermatozoides em humanos, feminilização de peixes e répteis, proporcionam o aparecimento de câncer, entre outros. (CRISP *et al.*, 1998; LAWS *et al.*, 2000; HOFMEISTER; BONEFELD JORGENSEN, 2004; ARGEMI; CIANNI; PORTA, 2005; GRISOLIA, 2005; HOEKSTRA *et al.*, 2006; EPA, 2007).

Uma consequência do alto consumo de agrotóxico foi apresentada em 2011, numa pesquisa da Universidade Federal do Mato Grosso em parceria com a Fundação Oswaldo Cruz, onde a pesquisadora Danielly Palma apresentou uma tese onde avalia o impacto dos agrotóxicos em lactantes na cidade de Lucas do Rio Verde, Mato Grosso, chegou ao resultado que o leite materno destas mães, continha resíduos de agrotóxicos. Afirmando assim uma realidade pouco falada no nosso

estado, rico em agricultura, a exposição indireta que a população sofre ao morar próximo a zonas de plantações (PALMA, D. A. C., 2001).

Devido ao seu amplo uso, a atrazina é considerada um composto indicador de poluição por agrotóxicos, portanto, é necessário um método rápido, confiável, conveniente e econômico para sua análise. As técnicas eletroquímicas apresentam-se como uma boa alternativa para a análise qualitativa e quantitativa de pesticidas. Apresentando uma boa sensibilidade e seletividade, à possibilidade de realizar as medições diretamente na amostra sem a necessidade das etapas de separação e pré-concentração, curto tempo de análise e o baixo custo do método são algumas das vantagens dos métodos eletroquímicos (GALLI *et al.*, 2006).

2. JUSTIFICATIVA

Dado o aumento crescente do uso de pesticidas o que consequentemente leva a contaminação do meio ambiente (ar, água e solo) e dos seus seres vivos, produtos alimentícios, etc. O monitoramento ambiental tornou-se um campo cada vez mais exigente nos últimos anos, por governos e consumidores se tornarem mais conscientes dos danos que podem ser causados por práticas industriais e agrícolas. Os métodos mais utilizados para a determinação dos herbicidas atrazina em solo e água são baseados em cromatografia, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou cromatografia gasosa (GC) com um detector seletivo, por exemplo, GC-NPD (um detector de nitrogênio e fósforo) ou mesmo GC acoplado com espectrometria de massa (GC-MS), porém essas técnicas precisam de preparação de amostra tradicional, muito eficiente na extração do analito alvo, mas também demorada, além de exigir excesso de gases e solventes de alta pureza que possuem custo aquisitivo elevado, técnicos altamente especializados, ao fim das análises há a produção de excesso de resíduos de solvente. Atualmente, as técnicas eletroanalíticas são amplamente empregadas como alternativa às técnicas cromatográficas, pois podem atingir os níveis de detecção necessários para monitorar o cumprimento das regulamentações ambientais em um grande número de diferentes matrizes, devido a certas características convenientes como: sensibilidade, seletividade, simplicidade no procedimento experimental, baixo custo e reduzido tempo de análise. Por isso, as técnicas voltamétricas são uma alternativa importante para procedimentos mais complexos como cromatografia e biossensores.

3. OBJETIVO

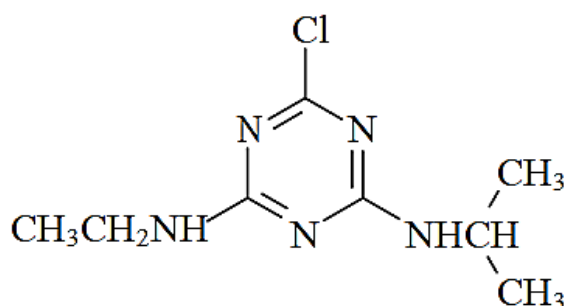
Este trabalho procura coletar informações em livros e trabalhos acadêmicos de cunho científica dos métodos eletroanalíticos já desenvolvidos até o momento para determinação da atrazina em diferentes matrizes e apresentar de forma sistemática, identificando as diferentes categorias de materiais empregados na preparação de eletrodos de trabalho e suas aplicações específicas.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Considerações sobre a Atrazina

Atrazina (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-striazina) está relacionada à classe das triazinas, é um herbicida seletivo pré-emergente (utilizados para "segurar" as sementes das ervas daninhas) e pós-emergente (atacam a folhagem ou fluem sistemicamente para as raízes da erva) utilizado no controle anual de ervas daninhas nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, pinus, etc. Devido ao uso intenso, e por possuir uma baixa reatividade e solubilidade, é comumente detectado no monitoramento de solos e águas superficiais, em águas subterrâneas em níveis de traço. Seus resíduos e metabólicos podem ser encontrados nestes locais após um tempo de aplicação, pois seu tempo de 1/2 vida médio varia de 20 a 100 dias, podendo chegar a 385 dias em determinados solos (ATRAZINE). A Figura 4 representa a estrutura química da Atrazina.

Figura 4 - Fórmula estrutural da Atrazina

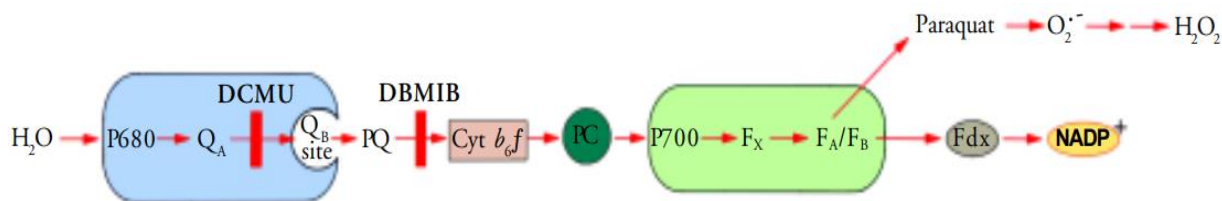


A Atrazina é um sólido cristalino branco, polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel composto de derivados nitrogenados heterocíclico (átomos de nitrogênio e carbono), com solubilidade em água de 33 mg L^{-1} a 27°C , possui baixa pressão de vapor ($3,9 \times 10^{-5} \text{ atm}$). Em países onde a preocupação ambiental está presente, com o emprego de legislações mais rigorosas para controle e monitoramento de contaminantes são aceitáveis índices de Atrazina na Europa de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ($9,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) nos Estados Unidos, já a agência reguladora brasileira, conforme o CONAMA nº 357 tem o limite permitido mg L^{-1} de 0,002 e o limite permitido por mol L^{-1} sendo de $9,3 \times 10^{-9}$ (VAZ, 1994).

O potencial deste herbicida utilizado mundialmente para o controle de ervas daninha de folha larga deve-se à sua ação na inibição da fotossíntese (inibe seletivamente o sistema de transporte de elétrons, o FSII) através da interrupção da

reação de Hill (ELDRIDGE *et al.*, 1994). Os herbicidas inibidores do FSII interrompem o fluxo de elétrons ligando-se à proteína D1, no sítio onde se acopla à plastoquinona “QB” (Figura 5).

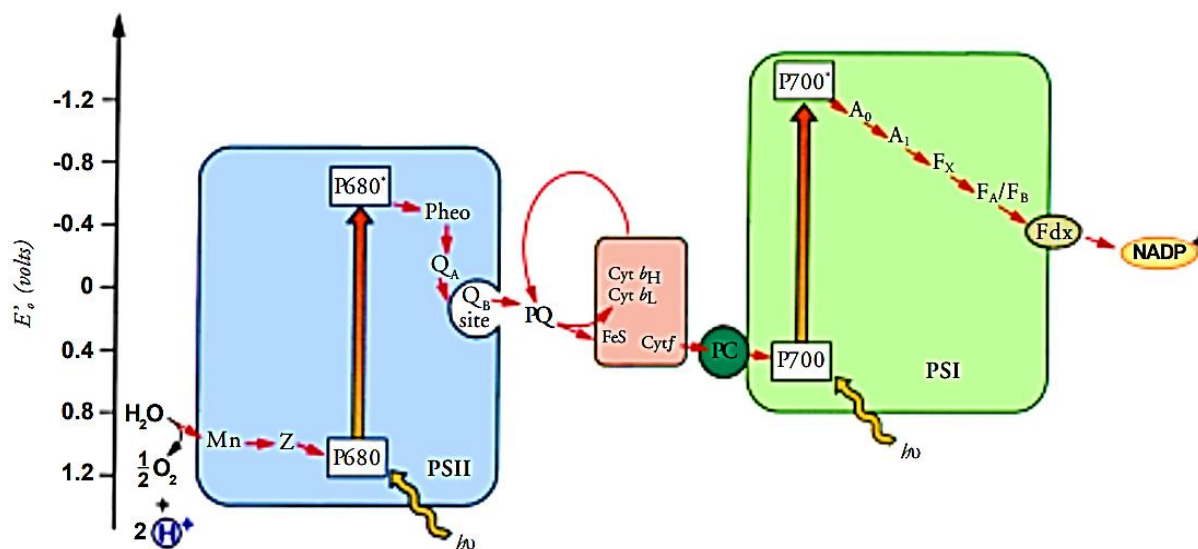
Figura 5 - Locais de ação de herbicidas inibidores do fluxo de elétrons.



Fonte: BUCHANAN *et al.*, 2000.

Estes herbicidas competem com a plastoquinona “QB” pelo sítio na proteína D1, impedindo que esta se acople à D1 e, dessa forma, interrompendo a transferência de elétrons do FSII para o complexo Cyt b/f (Figuras 5 e 6).

Figura 6 - Esquema mostrando os corredores de elétrons.



Fonte: BUCHANAN *et al.*, 2000.

A taxa fotossintética das plantas tratadas com os herbicidas inibidores do FSII declina em poucas horas após o tratamento. A interrupção do fluxo de elétrons entre os FS II e I resulta na redução da produção de energia e, conseqüentemente, de carboidratos, açúcares e outros compostos que necessitam de energia para ser produzido, levando a planta à morte.

A atrazina apresenta valores de dose letal (LD_{50}) entre 500-2000 mg/kg, normalmente a quantidade de dose única da substância necessária para matar animais é a metade deste valor, sendo que alguns indivíduos podem ser altamente resistentes ao composto. Para ratos, uma dose oral letal é de 1869 á 3080 mg/kg e/ou a inalação de 4 horas é de 5,8 mg/L, eliminada rápida e extensivamente através

da urina e das fezes. Para seres humanos adultos apresenta LD₅₀ de 940 mg/kg - 1000 mg/kg, importante resaltar que embora os efeitos toxicológicos da atrazina e outras trazinas em humanos sejam baixos comparados com outros pesticidas organoclorados e organofosforados, ainda assim graves problemas ambientais podem resultar de sua persistência em solos e sedimentos, bem como seu escoamento para águas superficiais e subterrâneas. (MELI, G. *Et al.*, 1992; TOMLIN, C. 1994).

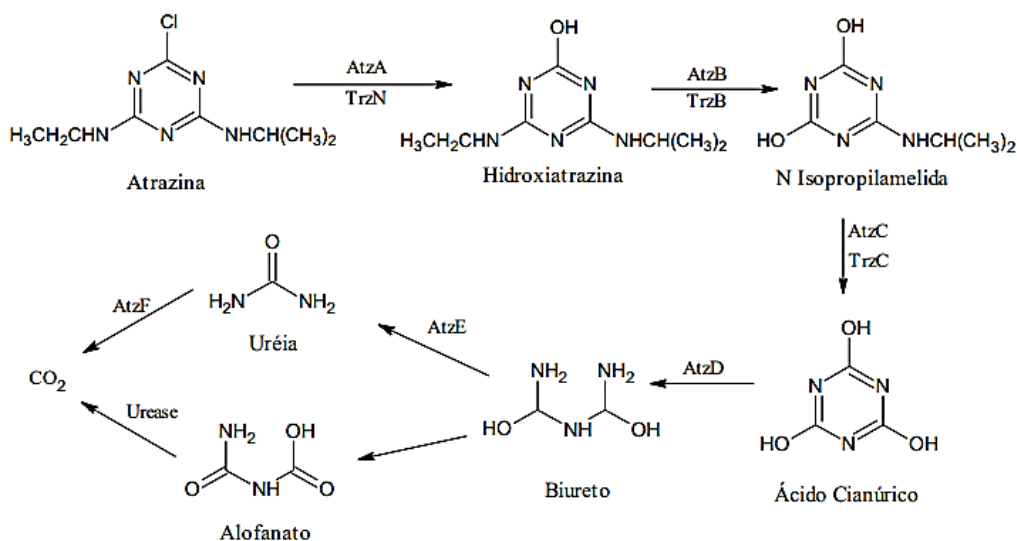
Segundo GARCÍA *et al.*, (2011), os resíduos de atrazina podem permanecer estáveis no leite e na água. Logo, eles podem ser ingeridos e causar possíveis problemas na saúde humana dentre eles efeitos neurológicos e reprodutivos (GILDEN *et al.*, 2010; ABASS *et al.*, 2012). A USEPA considera a atrazina como provável substância carcinogênica visto que tem atividade endócrina. Entretanto, a relação entre a exposição por atrazina e certas categorias de câncer não é fácil de ser obtida, alguns estudos demonstram que a exposição à atrazina pode alterar o metabolismo energético devido à redução da atividade da enzima ATP sintase, podendo levar ao aumento da geração de ERO (HASE *et al.*, 2008) e aumento do conteúdo de enzimas, como, por exemplo, a amilase, que pode ocorrer de maneira sexo-dependente (THORNTON *et al.*, 2010). Em mamíferos, a exposição à atrazina pode levar às alterações nos sistemas dos neurônios monoaminérgicos (LIN *et al.*, 2013), com ênfase no sistema dopaminérgico (WALTERS *et al.*, 2015). MUNGER *et al.* (1997) constatou altas taxas de nascimento de crianças prematuras em Iowa (EUA) em comunidades que consumiam água com altas concentrações de atrazina. Em Brittany (França), CHEVRIER *et al.* (2011) encontraram atrazina em várias amostras de urina de mulheres grávidas onde a maioria dos bebês apresentara restrição fetal de crescimento e circunferência cefálica reduzida, no entanto, essas anomalias não puderam ser associadas à contaminação ambiental.

A atrazina possui características que aumentam a probabilidade de atingir as águas subterrâneas, pois apresenta elevada solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica do solo, meia-vida no solo relativamente alta (DORES e DELAMONICA-FREIRE, 2001). Alguns trabalhos apresentam resultados que comprovam os efeitos deletérios de atrazina aos organismos que habitam os ambientes aquáticos contaminados pelo pesticida, por experimentos de toxicidade. Entre eles podemos observar o trabalho de MORON *et al.*, (2006) buscaram analisar alterações nas frequências de micronúcleos e distúrbios na regulação iônica relacionados ao efeito direto do tecido branquial de pacu (*Piaractus Mesopotamicus*) exposto ao herbicida atrazina. A toxicidade da atrazina também pode exercer influências peculiares em peixes ornamentais, como foi demonstrado no estudo de

SHENOY (2012), que avaliou a exposição em Guppies machos (*Poecilia reticulata*) observando o pesticida como poluente e alterações de comportamentos sexuais da espécie. Analisando de modo geral, por meio desses trabalhos é possível constatar que a atrazina pode ser um potencial contaminante para diversos grupos de organismo aquáticos, atingindo órgãos e sistemas diferenciados, portanto, pode induzir a mortalidade e perda de funções importantes desses animais, alterando assim toda estrutura e função de um ecossistema atingido pela contaminação.

A atrazina é recalcitrante e uma das alternativas para remoção do meio ambiente dessa substância é usando barreiras físicas, por exemplo, trincheiras, aterros, óleos vegetais, para impedir que o herbicida seja carregado pelos fluxos das águas. Esses mecanismos dependem das características de cada matriz como teor de matéria orgânica, textura (no caso de solo ou sedimento), umidade, entre outros. Outro mecanismo de remoção é o uso de minhocas (*Eisenia foetida*) que conseguem adsorver esses compostos, no entanto, esses organismos apresentam certa sensibilidade a atrazina (PANINI e ANDRÉA, 2001; HUNTER e SHANER, 2010). A biodegradação da atrazina pode variar segundo o solo, microbiota presente e disponibilidade de nutrientes como carbono e nitrogênio. A via de degradação de atrazina mais conhecida é pela expressão do gene *atzA* que sintetiza a enzima cloro-hidrolase responsável pela sua dechlorinação formando a hidroxí-atrazina, Figura 7, abaixo.

Figura 7 - Via mais conhecida de biodegradação da atrazina.



Fonte: SENE *et al.*, 2010.

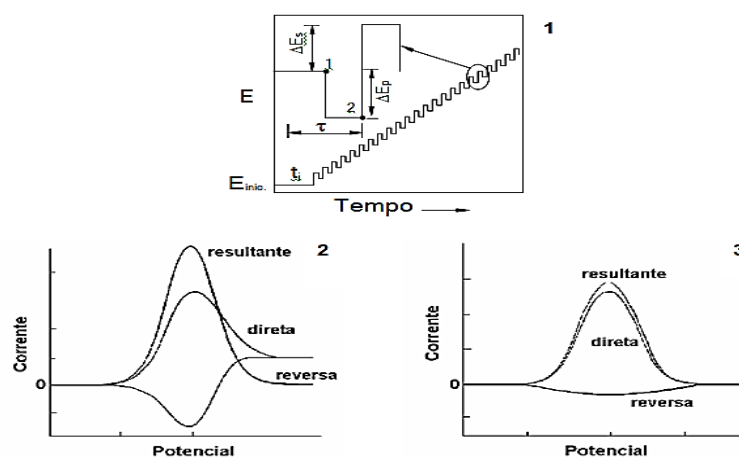
É possível que ocorra a mineralização da atrazina através da bioaugmentação (adicionar cepas de microrganismos especializados) e bioestimulação (atividade dos microrganismos ao se adicionar nutrientes orgânicos e inorgânicos no local degradado) da microbiota, (SENE *et al.*, 2010).

4.2 Métodos eletroanalíticos para determinação da Atrazina

As técnicas eletroquímicas podem ser resumidas como sendo a resposta obtida em termos de variação de corrente elétrica em função de uma dada variação de potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho. São precisas e sensíveis, aliadas ao curto tempo de realização das medidas e ao baixo custo da instrumentação e de materiais utilizados, e principalmente, à sensibilidade que estas técnicas apresentam na presença de interferentes, tem intensificado seu uso. O desenvolvimento tecnológico e o consequente crescimento e melhoria dos equipamentos eletrônicos contribuíram intensamente na melhoria da sensibilidade dos métodos eletroanalíticos (PACHECO, 2010). Algumas técnicas inclusive com limites de detecção tão baixos que já podem ser comparados aos das técnicas tradicionais utilizadas na análise de compostos orgânicos e inorgânicos em matrizes ambientais, biológicas e em alimentos (GALLI *et al.*, 2006).

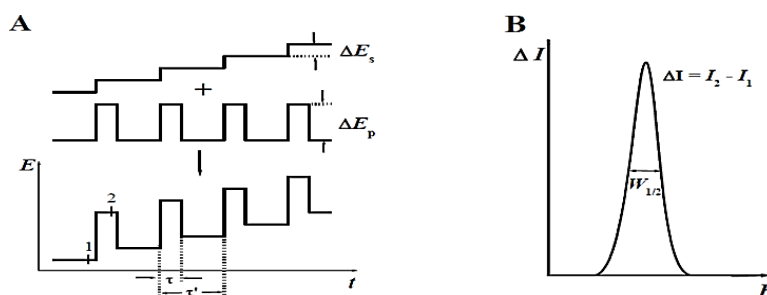
As principais técnicas de detecção eletroquímicas utilizadas são voltametria de onda quadrada (Figura 8), voltametria de pulso diferencial (Figura 9), amperometria (Figura 10), potenciometria e condutimetria.

Figura 8 - Variação de potencial em função do tempo para a SWV (1). Voltamogramas esquemáticos de SWV onde: (2) representa um processo redox de sistema reversível e (3) de um sistema irreversível.



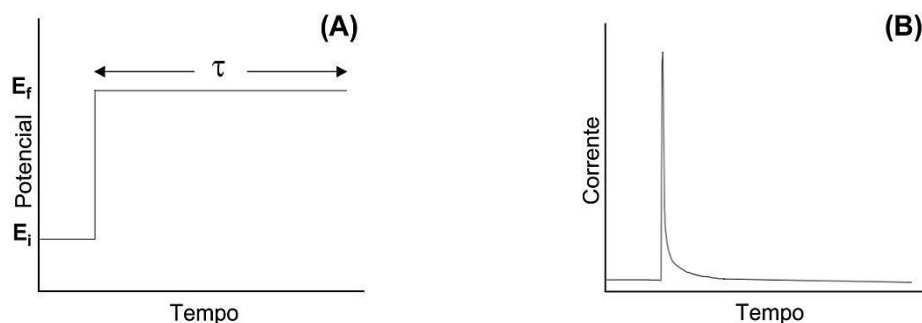
Fonte: DE SOUZA, 2004.

Figura 9 - Sinal de excitação proveniente da técnica VPD (A) e voltamograma típico da VPD (B).



Fonte: Adaptado de (BRETT e BRETT, 1996).

Figura 10 - A) Perturbação aplicada, variando de E_i a E_f . **B)** resposta de corrente para um experimento de grau único de potencial.



Em geral, essas técnicas utilizam três eletrodos para a realização das análises. O eletrodo de trabalho, onde se varia o potencial, o eletrodo de referência que possui um potencial constante, seu material depende do meio em que se trabalha. O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo), constituído de um metal inerte introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático.

A escolha do eletrodo de trabalho deve ser baseada na obtenção de respostas de corrente com elevada razão sinal-ruído e boa reprodutibilidade. Além disto, deve considerar a extensão do intervalo de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrodo e do eletrólito, o comportamento redox do analito de interesse sobre a superfície escolhida, as correntes de fundo na região de trabalho a ser avaliada, a condutividade elétrica, custos, disponibilidade e a toxicidade do material empregado. Além disto, o eletrodo ideal necessita apresentar uma boa estabilidade mecânica, para possíveis aplicações em análises em fluxo, elevada resistência a processos de passivação da superfície e, principalmente, a superfície eletródica deve ser facilmente regenerada (BAREK *et al.*, 2007).

Um dos eletrodos mais empregados para a detecção de pesticidas é o de mercúrio, entretanto, seu uso é limitado para o intervalo de potenciais positivos, excluindo sua utilização no monitoramento de compostos oxidáveis, além do mercúrio, apresenta elevada toxicidade, levando à sua proibição de uso em muitos países europeus (GARBELLINI e ULIANA, 2007). O uso de eletrodos quimicamente modificados representa uma alternativa à substituição de eletrodos de mercúrio e de metais, pois possibilita a obtenção de resultados com um alto grau de seletividade, o desenvolvimento de sensores de fácil manipulação e construção, baixo custo, potencial de miniaturização e detecções rápidas.

Eletrodos de trabalho convencional possuem algumas limitações como, por exemplo, bloqueio gradual da superfície por adsorção de subprodutos de um processo redox ou a dificuldade de diferenciar espécies químicas com características eletroquímicas semelhantes (GORTON, 2005). Os biossensores

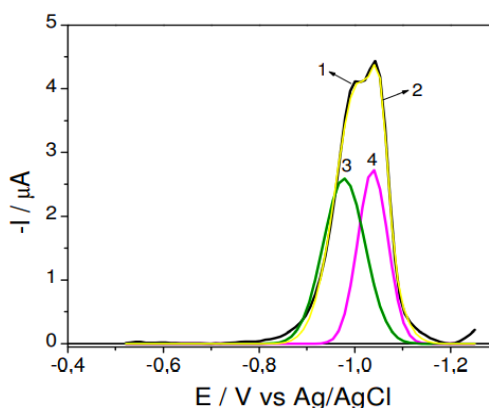
surgiram como um método alternativo para obter resultados de análises seletivas e específicas para o analito de interesse.

4.2.1 Métodos utilizando o eletrodo de Mercúrio

As metodologias eletroanalíticas são regularmente atribuídas à necessidade de usar um eletrodo de mercúrio suspenso (HMDE), que permite utilizar uma gota fresca em cada injeção, superando os efeitos de adsorção observados em experimentos amperométricos, além de que algumas moléculas de agrotóxicos, como as da classe das triazinas, só são eletroativas em uma superfície de mercúrio, sendo necessária sua manipulação. Contudo, com o consequente risco de contaminação devido aos perigosos efeitos de toxicidade do mercúrio, o seu uso está sendo limitado em procedimentos analíticos o que torna a busca por materiais alternativos para eletrodos uma necessidade (HIGUEIRA *et al.* 2002).

GARBELLINI G. S., (2005) descreveram o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas por meio da SWV sobre eletrodo de mercúrio, para a determinação dos herbicidas atrazina, ametrina e simazina, em diferentes amostras dos principais derivados da cana-de-açúcar produzida no Brasil, sendo eles: o caldo de cana (obtido com vendedores ambulantes na cidade de São Carlos e de Ibaté), a rapadura e o açúcar mascavo (obtidas no comércio de São Carlos). Foi feita a otimização dos parâmetros experimentais da SWV e construídas curvas analíticas em soluções de água pura (Milli-Q) para a redução da atrazina e ametrina puras, e com o auxílio de um procedimento matemático de deconvolução (Microcal Origin 6.0), em um intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ a $10,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para uma mistura desses dois herbicidas, (Figura 11).

Figura 11 - Voltamogramas de onda quadrada, obtidos para a mistura da atrazina e ametrina, $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (cada composto). Experimental (1) Ajustado (2). Após a deconvolução tem-se a separação dos picos, atrazina (3) e ametrina (4). Condições: Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, pH= 2,0, f= 100 s⁻¹, a= 50 mV, ΔE_s = 10 mV.



Fonte: GARBELLINI G. S., 2005.

Os resultados obtidos por GARBELLINI G. S., (2005) para as amostras reais mostraram ausência de resíduos detectáveis de atrazina, ametrina, simazina e diuron em caldo de cana assim como significativos efeitos da matriz e interferências dos flavonóides presentes nas amostras, que é algo característico de amostras reais tão complexas como o caldo de cana. Esses efeitos interferentes diminuem consideravelmente a sensibilidade dos métodos de detecção dos herbicidas nas amostras de caldo de cana e aumentam os valores dos limites de detecção. Mesmo assim, os limites de detecção determinados neste trabalho se enquadram na legislação ambiental regulamentada para a cana-de-açúcar.

SANTOS *et al.*, (2004) apresentaram a otimização de parâmetros instrumentais e de solução para a determinação de atrazina em águas de rio (coletadas em uma área agrícola do estado de São Paulo e filtradas em membranas de 0,45 µm) e formulações comerciais, por meio da voltametria de onda quadrada (SWV) usando um eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio (HMDE). O limite de detecção foi de 2 µg L⁻¹ com uma faixa linear entre 10 e 250 µg L⁻¹ em tampão Britton-Robinson, pH 1,9. As recuperações de Atrazina em amostras reais de águas de rios e formulações ficaram entre 92 e 116%, indicando a adequação do método a amostras reais, fato também verificado comparando os resultados com aqueles obtidos por HPLC, Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação dos resultados obtidos para amostras de água do rio, enriquecidas com 25 µg L⁻¹ atrazina analisada por SWV e HPLC.

Amostra	SWV (µg L ⁻¹)	HPLC (µg L ⁻¹)	RSD (%)
S1	24 ± 1	24,25 ± 0,08	-1,0
S2	25 ± 1	24,4 ± 0,2 24,5	+2,3
S3	26 ± 1	± 0,3 24,4 ± 0,1	+6,1
S4	25,5 ± 0,8		+4,5

RSD = desvio padrão relativo; n = 3.

Fonte: Adaptado (SANTOS *et al.*, 2004).

A atrazina interage com o ácido húmico, um dos principais componentes de compostos orgânicos naturais. Para avaliar a influência da natureza matéria orgânica na determinação de atrazina, as amostras foram enriquecidas com 5 µg L⁻¹ de um ácido húmico comercial previamente purificado, concentração que corresponde a aproximadamente 2,5 µg L⁻¹ (típico para águas naturais), Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados para águas fluviais enriquecidas com atrazina em concentrações de $10 \text{ g } \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras 2, 4, 6 e 8 são as mesmas amostras 1,3, 5 e 7, respectivamente, mas enriquecido com $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de ácido húmico.

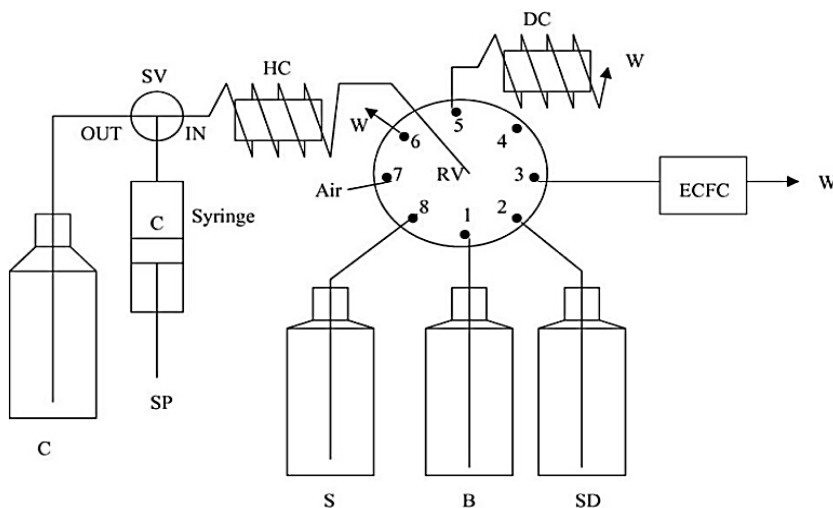
Amostra	Concentração encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
1	$9,2 \pm 0,8$	92
2	$11,4 \pm 0,8$	114
3	$10,2 \pm 0,9$	102
4	$10,3 \pm 1,6$	103
5	$10,8 \pm 1,1$	108
6	$9,3 \pm 1,1$	93
7	$10,2 \pm 0,7$	102
8	$11,6 \pm 1,8$	116

Fonte: Adaptado (SANTOS *et al.*, 2004).

A determinação não foi afetada pela presença de ácido húmico na concentração de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, indicando que as interações do herbicida com esta classe de compostos são totalmente lábeis na escala de tempo do experimento de voltametria de onda quadrada. Sugerindo uma alta mobilidade deste composto no ambiente.

Outro trabalho de SANTOS *et al.*, (2005) descreve o desenvolvimento de um método de análise sequencial por injeção (SIA), Figura 12, para automatizar a determinação de atrazina por SWV explorando o conceito de análise em fluxo monossegmentado (MSFA) melhorando a sensibilidade das medições, sendo a cela de fluxo adaptada ao capilar do HMDE. Realizando assim o condicionamento e homogeneização da amostra, com a adição de padrão. O método de adição padrão é rápido, permitindo obter uma frequência de amostragem de 37 h^{-1} (por ponto da curva de adição padrão), e consome apenas $400 \text{ } \mu\text{L}^{-1}$ de amostra por análise. A faixa linear dinâmica é observada para concentrações de atrazina entre $1,16 \times 10^{-7}$ a $2,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obtendo limites de detecção e quantificação de $2,1 \times 10^{-8}$ e $7,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O método foi aplicado e obtiveram resultados estatisticamente satisfatórios (avaliada por comparação com a abordagem de adição padrão de lote) para a determinação de atrazina em quatro amostras de águas enriquecidas do rio Taiaçupeba-Mirim, que está localizado na bacia do rio Taiaçupeba no município de Mogi das Cruzes, área agrícola de São Paulo, próximo à região metropolitana da cidade de São Paulo.

Figura 12 - Coletor de injeção sequencial para realizar SI-SWV. C = carreador (tampão BR de 40 mmol L⁻¹ (pH 2,0) em NaNO₃ 0,25 mol L⁻¹); SV, válvula de seringa; SP, bomba de seringa; HC, bobina de retenção (feita de 3 m de tubo PTFE de 0,8 mm de diâmetro interno); RV, válvula de seleção rotativa de oito portas; S, reservatório de amostra; B = 80 mmol L⁻¹ de tampão BR (pH 2,0) em 0,50 mol L⁻¹ de NaNO₃; SD = 2,32 × 10⁻⁶ mol L⁻¹ solução padrão de atrazina (no caso de curvas de calibração este padrão é preparado no mesmo meio que a solução carreadora); DC, bobina de diluição/homogeneização em tubo de polietileno de 0,3 m de diâmetro interno de 2,0 mm; ECFC, célula de fluxo eletroquímica (a conexão entre ECFC e RV é feita de 0,27 m de tubulação de PTFE de 0,5 mm de diâmetro interno); W, desperdício.



Fonte: SANTOS *et al.*, 2005.

SKOPALOVÁ *et al.*, (1995) realizaram estudos eletroquímicos de algumas triazinas (inclusive a atrazina) por voltametria de pulso diferencial com varredura rápida (FSDPV) em um eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE). A adsorção destes compostos à superfície do eletrodo de mercúrio foi utilizada para a determinação analítica por meio da voltametria de redissolução, realizadas em tampão BR. Os limites de detecção calculados foram de 0,1- 0,9 5 µg L⁻¹.

MALEKI *et al.*, (2007) também utilizaram um eletrodo à base de mercúrio para determinação de Atrazina em amostras de solo e água, porém eletrodepositaram “in situ” o filme de mercúrio na presença de tiocianato, este eletrodo de filme fino de mercúrio (TMFEs) tem se mostrado extremamente útil para medições voltamétricas de stripping adsortivo (AdSV) altamente sensíveis de atrazina até ao nível ultra-traço. Após analisarem os parâmetros da voltametria adsortiva de onda quadrada os autores obtiveram uma linearidade na faixa de concentração de 0,5 a 60 µg L⁻¹, com um limite de detecção de 0,024 µg L⁻¹ (muito abaixo da faixa de limite aceitável em amostras de água 0,1 – 3,0 µg L⁻¹). O método é aplicável à determinação de atrazina em amostras reais complexas, como amostras de solo, pois a possibilidade de interferências de íons inorgânicos é removida pela etapa de extração com diclorometano, que é realizada antes das medidas eletroquímicas, enquanto a etapa de retroextração com ácido clorídrico remove as prováveis interferências de surfactantes.

Tabela 3. Resultados da análise de amostras de solo.

Amostra	SWV (mg kg ⁻¹)	GC (mg kg ⁻¹)
1	1.47 ± 0.06	1.35 ± 0.09
2	1.98 ± 0.15	2.13 ± 0.06
3	3.21 ± 0.18	2.79 ± 0.15
4	3.60 ± 0.30	2.88 ± 0.21

Fonte: Adaptado (MALEKI *et. al*, 2007).

A Tabela 3 mostra um estudo de validação adicional realizado por cromatografia gasosa para análise de amostras de solo. O teste de distribuição *t*-estudent foi realizado para testar qualquer diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos, observou-se que no nível de confiança de 5% não há diferença significativa entre os resultados dos dois métodos ($t = 1,49 < t_{0,05} = 3,18$). Assim, conclui-se que os resultados obtidos por ambas as técnicas estão em boa concordância.

4.2.2 Método utilizando eletrodo de amálgama sólido de Cobre-Mercúrio

Diversas modificações na superfície dos eletrodos têm sido propostas com o principal objetivo evitar o uso de mercúrio em análises de determinação de agrotóxicos. Nesse contexto, os eletrodos de amálgama sólido de cobre-mercúrio (CuSAE) apresentam diversas vantagens sobre os eletrodos tradicionais de mercúrio no estudo da eletrorredução. Isto porque apresentam um alto sobrepotencial para a reação de evolução do hidrogênio (ainda maior que o HMDE) e seu procedimento de construção é simples e fácil, apresentando baixo custo, possui também uma superfície sólida e homogênea permitindo assim uma fácil renovação por polimento mecânico, minimizando assim qualquer contaminação ambiental com mercúrio, visto que a quantidade dispendida em cada análise é mínima. Assim, o CuSAE é uma alternativa muito interessante em relação ao HMDE nos casos onde a redução de uma molécula orgânica só é possível em uma superfície de Hg.

DE SOUZA *et. al*, (2005) investigaram a aplicabilidade do CuSAE utilizando voltametria de onda quadrada, na determinação eletroanalítica de atrazina em amostras de água natural coletadas em dois pontos distintos do rio Mogi-Guaçu na cidade de Pirassununga - SP, Brasil. O limite de detecção de atrazina obtido em água pura (amostras de laboratório) mostrou-se inferior ao limite máximo de resíduo estabelecido para água natural pela Agência Ambiental Brasileira. O desvio padrão

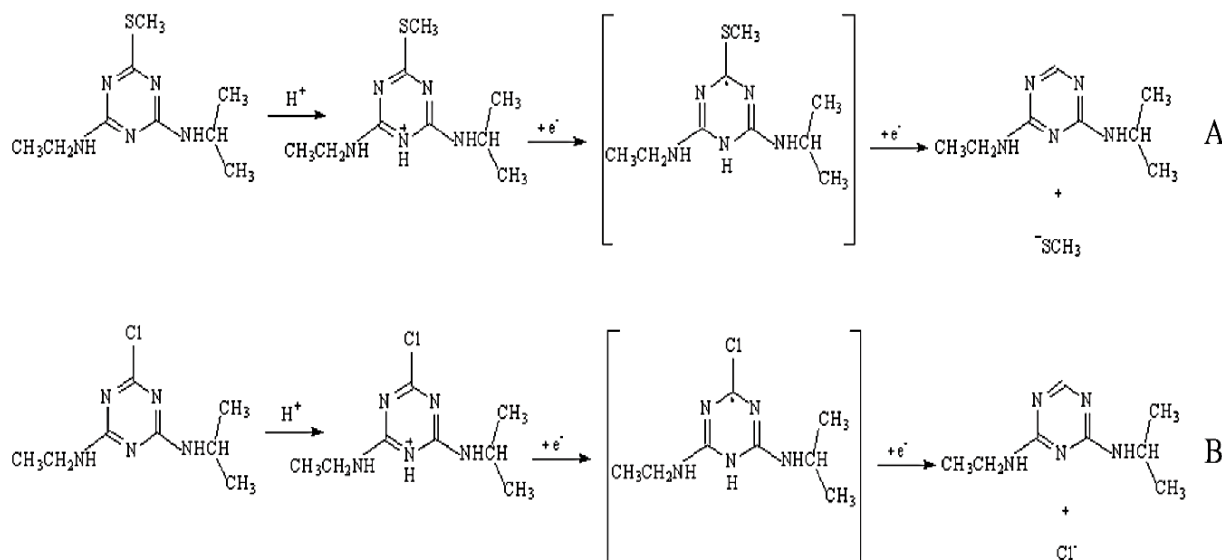
relativo para 10 medições diferentes foi de apenas 3,98% em soluções contendo $8,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de atrazina. Em amostras de córregos poluídos, as medidas de recuperação foram de aproximadamente 70,00%, sustentando a aplicabilidade da metodologia proposta para a análise de atrazina em tais matrizes. Os dois pontos de amostragem foram caracterizados por seus diferentes níveis de contaminação com resíduos domésticos e industriais, conforme determinado pelas medições da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de recuperação de atrazina obtidos com CuSAE em amostras de eletrólito puro e água natural usando SWV (todos os experimentos foram realizados em triplicata).

Eletrólito		Ponto 1	Ponto 2	
Adicionado (mol L^{-1})	1.196×10^{-5}	5.194×10^{-6}	5.194×10^{-6}	5.19×10^{-6}
Encontrado (mol L^{-1})	9.105×10^{-6}	4.814×10^{-6}	4.089×10^{-6}	3.651×10^{-6}
Recuperado (%)	76.20	92.70	78.74	70.30
DQO (mg L^{-1})	—	8.00	12.00	—
DBO (mg L^{-1})	—	1.00	5.00	—

Fonte: Adaptado (DE SOUZA *et. al*, 2005).

Em seu trabalho posterior DE SOUZA *et. al*, (2006) estudaram a caracterização e uso de eletrodo de amálgama sólido de cobre no estudo do comportamento eletroquímico de herbicidas de atrazina e ametrina por voltametria de onda quadrada (as respostas voltamétricas são baseadas na redução de C-Cl na atrazina e C-S na ametrina) em amostras de água natural spiking, coletadas em dois pontos distintos do rio Mogi-Guaçu na cidade de Pirassununga - SP, Brasil. As condições experimentais e voltamétricas foram avaliadas e os resultados mostraram um pico de redução para atrazina em -0,98 e em -1,1 V vs. Ag/AgCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ para ametrina, ambas com característica de uma reação de eletrodo irreversível em um processo eletroquímico de difusão controlada, envolvendo dois elétrons para cada redução de herbicida. Com base em estudos voltamétricos, foi demonstrado que o mecanismo mais possível para a redução de herbicidas envolveu a redução da ligação cloreto de carbono pela atrazina e a redução da ligação carbono – SCH_3 para ametrina, Figura 13.

Figura 13 - Mecanismo proposto para processo de redução dos pesticidas triazínicos no CuSAE.

Fonte: DE SOUZA *et. al*, 2006.

Novamente os resultados dos dois pontos de amostragem foram caracterizados por seus diferentes níveis de contaminação, com resíduos domésticos e industriais, Tabela 5.

Tabela 5. Medidas de recuperação de atrazina e ametrina no CuSAE, em amostras de eletrólito puro e água natural, por SWV. Experiências realizadas em triplicado.

	Atrazina			Ametrina		
	Eletrólito	Ponto 1	Ponto 2	Eletrólito	Ponto 1	Ponto 2
Adicionado ($mol\ L^{-1}$)	5.194×10^{-6}	5.194×10^{-6}	5.194×10^{-6}	5.194×10^{-6}	5.194×10^{-6}	5.194×10^{-6}
Encontrado ($mol\ L^{-1}$)	4.814×10^{-6}	4.089×10^{-6}	3.651×10^{-6}	4.906×10^{-6}	$4,1246 \times 10^{-6}$	3.751×10^{-6}
Recuperação (%)	92,70	78,74	70,30	94,45	79,40	72,22
RSD (%)	3,90	4,15	4,50	3,45	3,95	4,30
DQO ($mg\ L^{-1}$)	–	8,00	12,00	–	8,00	12,00
DBO ($mg\ L^{-1}$)	–	1,00	5,00	–	1,00	5,00

Fonte: Adaptado (DE SOUZA *et. al*, 2006).

O limite de detecção de herbicidas obtidos em água pura (amostras de laboratório) mostrou-se inferior ao limite máximo de resíduo estabelecido para água natural pela Agência Nacional do Meio Ambiente, demonstrando que esta metodologia apresentada por DE SOUZA *et. al.*, (2006) é muito adequada para determinar qualquer contaminação por resíduos de atrazina e ametrina em diferentes amostras, provando ser um bom substituto para eletrodos de mercúrio.

No DE SOUZA *et. al.*, (2007) compararam os seus resultados obtidos com o eletrodo de amálgama sólido de cobre (CuSAE) para a determinação analítica de herbicidas de triazina (atrazina e ametrina) em amostras de água do Rio Mogi-Guaçu

(Estado de São Paulo, Brasil) com os valores quando se emprega o HMDE como eletrodo de trabalho e também ao usar o procedimento de HPLC, Tabela 6 e 7. Os resultados indicaram que o eletrodo CuSAE pode ser utilizado para detectar os herbicidas estudados, dado que os limites de detecção alcançados com o eletrodo ($3,06 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,78 \mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina e ametrina, respectivamente) são inferiores aos valores máximos permitidos pelo CONAMA para águas residuais ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) e pela US EPA em amostras de água natural ($10,00 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 6 - Parâmetros analíticos para determinação atrazina.

Parâmetros	CuSAE	HMDE	HPLC
Coeficiente de correlação	0,9912	0,9978	0,9990
Inclinação da curva de calibração	$1,273 \text{ A/mol L}^{-1}$	$0,077 \text{ A/mol L}^{-1}$	$0,47 \text{ au/mol L}^{-1}$
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,06	4,54	3,19
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,20	15,12	10,62
Recuperação (%)	92,70	95,20	97,23
Desvio padrão relativo (%)	3,90	3,55	4,10

Fonte: Adaptado (DE SOUZA *et. al.*, 2007).

Tabela 7 - Parâmetros analíticos para determinação ametrina.

Parâmetros	CuSAE	HMDE	HPLC
Coeficiente de correlação	0,9954	0,9989	0,9993
Inclinação da curva de calibração	$1,414 \text{ A/mol L}^{-1}$	$0,071 \text{ A/mol L}^{-1}$	$0,86 \text{ au/mol L}^{-1}$
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,78	5,38	2,69
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12,57	17,93	9,01
Recuperação (%)	94,45	94,10	92,35
Desvio padrão relativo (%)	3,45	4,10	5,80

Adaptado (DE SOUZA *et. al.*, 2007).

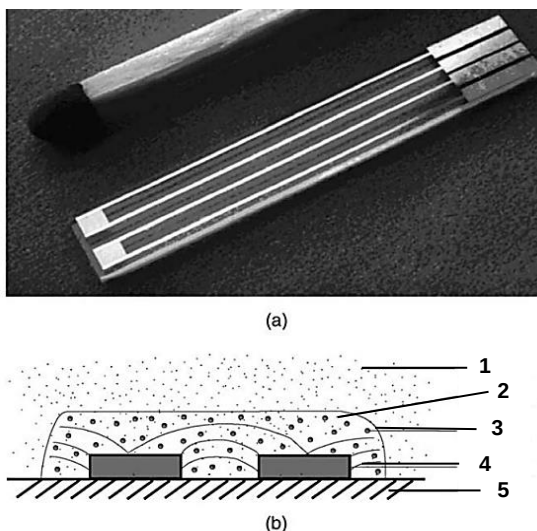
Após analisar os limites de detecção e quantificação obtidos com CuSAE, HMDE e HPLC, fica claro que o uso do eletrodo de amálgama sólido de cobre fornece um método alternativo viável para a determinação eletroquímica de herbicidas de triazina. Este eletrodo também pode ser usado no lugar do eletrodo tradicional de mercúrio, sendo altamente tóxico, ou eletrodos enzimáticos, caros, difíceis de construir e aplicar diretamente em amostras complexas.

4.2.3 Biossensor condutométrico de Tirosinase

Um biossensor é um dispositivo autônomo integrado, pequeno, capaz de fornecer informações detalhadas, por elementos biométricos acoplados a elementos de transdução (por exemplo, potenciométrico, amperométrico e impedimétrico, etc), cuja função é ser conversora de sinais biométricos em sinais mensuráveis. Uma variedade de enzimas está comercialmente disponível para a quantificação das substâncias de interesse, é importante ressaltar que o sucesso da imobilização das enzimas é muito importante para o bom desempenho do biossensor. Sendo assim o biorreconhecimento oferece um método, simples, seletivo, barato e de fácil automação, sendo possível à construção de dispositivos portáteis e simples, para propósitos de triagem rápida e para monitoramento em campo/no local.

No trabalho de ANH *et al.*, (2004) utilizou-se os biossensores de tirosinase (metaloenzima contendo cobre que catalisa a oxidação de fenóis) condutométricos, Figura 14, para a determinação de diuron, atrazina e seus principais metabólitos: desisopropilatrazina (DIA) e desetilatrazina (DEA). Estes biossensores condutométricos apresentam várias vantagens: os eletrodos tem película fina adequada para miniaturização e produção em larga escala, usam tecnologia barata, não requerem um eletrodo de referência, os transdutores não são sensíveis à luz, a tensão de condução pode ser suficientemente baixa (diminuindo significativamente o consumo de energia), um grande espectro de analitos de naturezas diferentes pode ser determinado com base em várias reações e mecanismos.

Figura 14 - (a) Vista geral e **(b)** representação esquemática de biossensores condutométricos; **(1)** Substrato; **(2)** Membrana; **(3)** Enzima; **(4)** Eletrodo; **(5)** Suporte.



Fonte: Adaptado (ANH *et al.*, 2004).

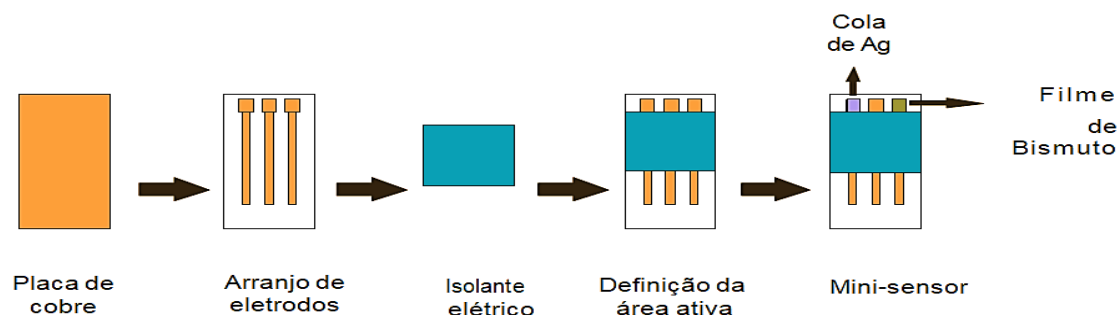
Neste biossensor a tirosinase foi imobilizada empregando-se glutaraldeído (GA) por 30 minutos. A determinação foi feita pela diminuição da atividade da enzima antes e após contato com o analito. O limite de detecção foi de aproximadamente 1,0 ppb e a curva analítica foi linear no intervalo de 2,15 a 2150 ppb para Atrazina. Um desvio padrão relativo ($n = 3$) do sinal de saída foi estimado em 5% e um ligeiro desvio de $1,5 \text{ S h}^{-1}$ foi observado. Os 90% da atividade enzimática ainda foram mantidos após 23 dias de armazenamento em solução tampão a 4°C .

4.2.4 Minissensores de Filme de Bismuto

A procura por novos materiais para serem aplicados como eletrodos para substituir os eletrodos baseados em mercúrio conduziram ao desenvolvimento de eletrodos de filme de bismuto (BiFE) os quais apresentam como principais características: uma boa janela catódica de potencial, menor interferência do oxigênio dissolvido, menor toxicidade perante ao mercúrio e apresenta um comportamento similar aos eletrodos que tem como base o mercúrio.

FIGUEIREDO FILHO, L. C. S. D., (2011) descreve-se o desenvolvimento de eletrodos de filme de bismuto (BiFE) e a aplicação dos minissensores/BiFE, Figura 15 e 16, para a determinação de Atrazina e outros agrotóxicos (Diquat e Paraquat), utilizando-se as técnicas voltamétricas de onda quadrada (SWV) e de pulso diferencial (VPD). O procedimento desenvolvido determinou Atrazina em águas naturais (amostras coletadas na represa da UFSCar na cidade de São Carlos) utilizando-se o BiFE e a VPD após as otimizações das condições experimentais ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 15% etanol pH 4,5, $t_{\text{pré c.}} = 210 \text{ s}$, 10 mV s^{-1} , $\alpha 100 \text{ mV}$ e $t 40 \text{ ms}$) obteve-se uma curva analítica no intervalo de concentração de Atrazina de $6,6 \times 10^{-7}$ a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

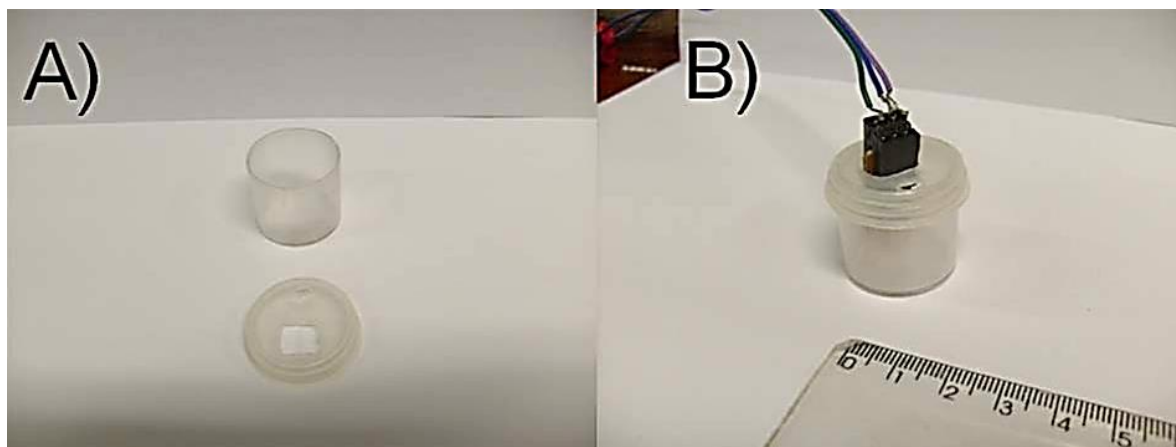
Figura 15 - Síntese de todas as etapas de obtenção do minissensor proposto.



Fonte: FIGUEIREDO FILHO, L. C. S. D., 2011.

Os atrativos dos eletrodos impressos (EI), é graças a possibilidade de total automação na fabricação de um sistema completo contendo os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, impressos todos no mesmo suporte, sendo possível também a realização de inúmeras modificações na elaboração dos EI.

Figura 16 - Em **A)** célula eletroquímica construída com materiais de baixo custo e **B)** Conjunto para análise: conector, minissensor e célula eletroquímica.



Fonte: FIGUEIREDO FILHO, L. C. S. D., 2011.

A técnica selecionada como método comparativo na determinação da Atrazina foi o polarográfico por apresentar uma faixa linear bem próxima à obtida utilizando o BiFE e também para evitar a contaminação da coluna C18 utilizada no HPLC, Tabela 8.

Tabela 8 - Determinação de Atrazina em amostras de água fortificadas a partir da represa da UFSCar

Amostras	Atrazina /10 ⁻⁶ mol L ⁻¹		Erro Relativo **%
	Método Comparativo*	Método Proposto	
A ₁	20,03 ± 0,06	19,95 ± 0,03	-0,40
A ₂	20,75 ± 0,01	20,32 ± 0,00	2,07
A ₃	19,68 ± 0,03	19,36 ± 0,02	-1,62
A ₄	8,06 ± 0,08	8,11 ± 0,03	0,62
A ₅	8,01 ± 0,05	7,74 ± 0,02	-3,37
A ₆	7,91 ± 0,05	8,27 ± 0,02	4,55
n=3			

*Voltametria de onda quadrada utilizando HMDE

**Erro relativo % = 100 × (método proposto – método comparativo)/método comparativo

Fonte: FIGUEIREDO FILHO, L. C. S. D., 2011.

Vale ressaltar que com um único minissensor desenvolvido por FIGUEIREDO FILHO, L. C. S. D., (2011) é possível realizar uma média de 15 determinações antes de descartá-lo, obtendo-se um desvio padrão relativo de 5,0% entre as medidas, a um nível de confiança de 95%.

4.2.5 Sensor potenciométrico baseado em Membrana de Impressão Molecular

O sensor potenciométrico baseado em membrana de impressão molecular funciona basicamente da seguinte forma: a atrazina é protonada e então positivamente carregada em solução aquosa com pH suficientemente baixo (constante de protonação, $\log K_a = 1,7$). A combinação das espécies carregadas positivamente com a membrana impressa deve produzir uma variação da carga na membrana e isso pode ser medido potenciometricamente por um dispositivo ISE convencional, onde a membrana é colocada entre uma solução de enchimento interna em composição constante em contato com um eletrodo de referência, e a solução de amostra. Esta configuração é muito simples, e dá uma resposta Nernstiana à concentração do analito, o que é muito conveniente para quantificação. Além disso, reduz possíveis interferências, por exemplo, as de substâncias ativas redox, ou geralmente de substâncias ativas no transdutor.

D'AGOSTINO, G. *et al.*, (2006) desenvolveram um sensor potenciométrico para atrazina, baseado em uma membrana de polímero de impressão molecular (MIP), não contendo macroporos. Que funciona como um eletrodo seletivo de íons altamente específico para atrazina. Para formar esta espécie a determinação é realizada em solução ácida em pH menor que 1,8, em que a atrazina é predominantemente mono protonada. Nestas condições, o potencial de membrana aumenta com a concentração de atrazina ao longo de uma ampla faixa de concentração (3×10^{-5} a 1×10^{-3} M). A inclinação da função E versus $\log c$ é de cerca de 25 mV/década, mostrando que a forma de atrazina sorvido no MIP é o biprotonado. O limite de detecção é de cerca de 2×10^{-5} mol L⁻¹, é determinado pelo coeficiente de distribuição de atrazina entre a solução aquosa ácida e MIP. Assim, a melhor maneira de diminuir o limite de detecção é usar membranas com propriedades de sorção mais fortes nas condições consideradas. Uma característica interessante do sensor potenciométrico é seu curto período necessário para atingir o potencial de equilíbrio, inferior a 10 segundos, e também sensor pode ser usado por mais de 2 meses sem qualquer divergência.

5. CONCLUSÃO

Num contexto de superprodução de alimentos, o Brasil é hoje o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, no entanto, o consumo de herbicidas tem aumentado principalmente pela resistência de culturas transgênicas. Este modelo perigoso onde às cadeias agropecuárias ainda têm o papel dominante na economia do país, leva à necessidade da garantia da sustentabilidade dos processos produtivos. O alto nível de mecanização da agricultura associada à necessidade de uso de equipamentos dispersores de grande vazão é preocupante, pois levam ao uso de aviões ou tratores pulverizadores, aumentando o raio de dispersão (deriva) desses resíduos de agrotóxicos, levando uma deriva ambiental de resíduos de agrotóxicos. Há também a preocupação com as temperaturas durante aplicação, pois as altas temperaturas aumentam a volatilização e a dispersão desses agentes químicos, tornando-os passíveis de serem transportados pelos fortes ventos da região e/ou se concentrarem em forma de vapores nas nuvens. A ocorrência de resíduos de agrotóxicos na água de chuva amplifica significativamente o espectro da exposição ambiental a que a maioria dos residentes em áreas de produção (não importando o local de residência, em zona rural ou urbana) está sujeita. Mesmo na ausência de limites de tolerância confiáveis para resíduos de agrotóxicos em água de chuva, é importante realizar o simples registro desses resíduos, observado como indicativo para ações de vigilância em saúde que incluam os tomadores de decisão envolvidos com o problema.

Em geral, a determinação analítica de atrazina é por detecção fluorimétrica, espectrofotométrica, cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar. Contudo, vale destacar que essas técnicas de grande porte são difíceis de serem aplicadas ao campo, e são de alto custo, exigem laboratórios muito bem equipados e técnicos altamente treinados para operação dos equipamentos e realização das análises. Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam a realização de análises rápidas e de baixo custo de herbicida nas mais diversas matrizes e até mesmo com a possibilidade de um monitoramento remoto dessa substância, auxiliando para uma intervenção adequada e manutenção da vida. A determinação seja ela apenas qualitativa desses agentes químicos é importante, para ser determinada rapidamente a solução de amostras problemáticas, como, por exemplo, a escolha de um tratamento mais adequado para o corpo aquático, entre dois processos de tratamento, físico e químico.

Desta revisão bibliográfica, pode-se observar o quanto se tem investido no desenvolvimento de dos mais variados métodos eletroanalíticos para determinação de pesticidas em todo o mundo. Assim verificamos que este é um importante e atual tema de pesquisas em todo o mundo, pois afinal os pesticidas são mundialmente utilizados e as consequências do seu uso devem ser estudadas muito bem, pois, atingem todas as formas de vida.

Ainda falando sobre o assunto, porém sem desconsiderar a importância da produção agrícola no país, no entanto, enquanto as estratégias de vigilância sanitária continuar a ser ignoradas deveram continuar a lidar com problemas e doenças evitáveis, ano após ano recorrente do uso indiscriminado e incorreto de agrotóxicos, que trazem custos para o setor da saúde e contribuem para queda na qualidade de vida e de trabalho do povo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASS, K.; LÄMSÄ, V.; REPONEN, P.; KÜBLBECK, J.; HONKAKOSKI, P.; MATTILA, S. et al. Characterization of human cytochrome P450 induction by pesticides. **Toxicology**, v.294, n.01, p.17-26, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tox.2012.01.010>>. Acessado em: 15 de fev. de 2022.

ALVES FILHO, P. J. 2002. Uso de agrotóxicos no Brasil: Controle social e interesses corporativos. São Paulo: Annablume; Fapesp.

ANH, T.M.; DZYADEVYCH, S.V.; VAN, M.C.; RENAULT, N.J.; DUC, C.N. & CHOVELON, J.M., Conductometric tyrosinase biosensor for the detection of diuron, atrazine and its main metabolites. *Talanta*. 63 (2): 365, 2004.

ARGEMI, F.; CIANNI, N.; PORTA, A. Disrupción endócrina: perspectivas ambientales y salud pública. *Toxicologia ambiental*. 39, 291–300. 2005.

ATRAZINE in Vermont. Carcinogen & Endocrine Disrupter. Atrazine. Disponível em:<<http://www.Sorver.Net/dogster/atrazin>>. Acesso em: 14 fev. de 2022.

BAREK, J.; Fisher, J.; Navrátil, T.; Pecková, K.; Yosypchuk, B.; Zima, J.; *Electroanalysis* 2007, 19, 2003.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002 Brasília, DF, 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm>. Acesso em: 11 fev. 2022.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., *Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações*. New York: Oxford University Press Inc., 1996, 471p.

BUCHANAN, B. B.; Gruissem, W.; Russell, L. J. *Biochemistry and molecular biology of plants*. Rockville, MD: American Society of Plant Physiologists, 2001. 1637 p.

CHEVRIER, C.; LIMON, G.; MONFORT, C.; ROUGET, F.; GARLANTÉZEC, R.; PETIT, C. et al. Urinary biomarkers of prenatal atrazine exposure and adverse birth outcomes in the PELAGIE Birth Cohort. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, n. 7, p. 1034- 1041, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1289%2Fehp.1002775>. Acessado em: 15 de fev. 2022.

COADY, Katherine K. et al. Effects of atrazine on metamorphosis, growth, laryngeal and gonadal development, aromatase activity, and sex steroid concentrations in *Xenopus laevis*. *Ecotoxicologia e segurança ambiental* , v. 62, n. 2, pág. 160-173, 2005.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M.; ESPINDOLA, E. L. G. 2008. A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação – *Química Nova*, 31 (7): 1820-1830.

CRISP, T.M.; CLEGG, E.D.; COOPER, R.L.; WOOD, W.R.; ANDERSON, D.G.; BAETCKE, K.; HOFFMANN, J.L.; MORROW, M.S.; RODIER, D.J.; SCHAEFFER, J.E.; TOUART, L.W.; ZEEMAN, M.G.; PATE, Y.M. Environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. *Environmental Health Perspectives*. 1, 11–56. 1998.

D'AGOSTINO, G. et al. Potentiometric sensor for atrazine based on a molecular imprinted membrane. *Biosensors and Bioelectronics* , v. 22, n. 1, pág. 145-152, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.05.014>>. Acessado em: 22 de fev. de 2022.

DE SOUZA, D., de TOLEDO, R., MAAZO, L. e MACHADO, S. (2005), Utilization of a Copper Solid Amalgam Electrode for the Analytical Determination of Atrazine. *Electroanálise*, 17: 2090-2094. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.200503331>. Acessado: 20 de fev. de 2022.

DE SOUZA, D., DE TOLEDO, R., SUFFREDINI, H., Mazo, L. e MACHADO, S. (2006), Utilization of a Copper Solid Amalgam Electrode for the Analytical Determination of Atrazine. *Electroanálise*, 18: 605-612. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.200503441>. Acessado: 20 de fev. de 2022.

DE SOUZA, D. , de TOLEDO, RA, GALLI, A. et al. Utilization of a Copper Solid

Amalgam Electrode for the Analytical Determination of Atrazine. *Anal Bioanal Chem* 387, 2245-2253 (2007). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1043-8>. Acessado: 20 de fev. de 2022.

DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. *Química Nova*, v. 24, n. 01, p. 27 – 36 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000100007>. Acessado: 15 de fev. de 2022.

DOS SANTOS, L.B.O.; ABATE, G. & MASINI, J.C., "Determination of atrazine using square wave voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)". *Talanta*. 62 (4): 667, 2004.

ELDRIDGE J.C., TENNANT M.K., Wetzel L.T., BRECKENRIDGE C.B., STEVENS J.T. 1994. Factors affecting mammary tumor incidence in chlorotriazine-treated female rats: Hormonal properties, dosage, and animal strain, in: *Environmental Health Perspectives*. pp. 29–36.

EPA — Environmental Protection Agency, 1999. Spray Drift of Pesticides EPA 735F99024. Disponível: <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/spraydrifhtm>. 1999. Acesso em: 15 fev. de 2022. Em: BICALHO, S.T.T.; LANGENBACH, T.; RODRIGUES, R.R.; CORREIA, F.V.; HAGLER, A.N.; MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C. Herbicide distribution in soils of a riparian forest and neighboring sugar cane field. *Geoderma*. 158, 392-397. 2010.

FLEISCHER, G. *Economic Analysis of Pesticide Policy – The Case of Registration Decisions*. Vauk-Verlag, Kiel, Germany. 1998.

FIGUEIREDO FILHO, L. C. S. D. (2011). Desenvolvimento de minissensores de filme de bismuto para a determinação voltamétrica in loco de atrazina, diquat e paraquat em águas naturais. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6485>. Acesso em 21 fev. 2022.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, 29: 105, 2006.

GARBELLINI, GUSTAVO STOPPA. Determinação eletroquímica de pesticidas residuais em amostras dos principais derivados da cana de açúcar. 2005. 144f. - Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

GARBELLINI, G. S. e ULIANA, C. V. - toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril, v.7, 2007. Disponível em: <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/pesticidas/article/view/7792/7104>. Acesso em 17 fev. 2022.

GARCÍA, M. Á.; SANTAEUFEMIA, M.; MELGAR, M. J. Triazine residues in raw milk and infant formulas from spanish northwest, by a diphasic dialysis extraction. *Food and Chemical Toxicology*, v. 50, n. 03-04, p. 503-510, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.11.019>. Acessado em: 15 de fev. de 2022.

GORTON, L. *Biosensors and Modern Biospecific Analytical Techniques*. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2005.

GRISOLIA, C.K. *Agrotóxicos: mutações, câncer e reprodução*, Vol. 1. Editora da Universidade de Brasília, Brasília, Brazil. 392 pp. 2005.

HASE, Y.; TATSUNO, M.; NISHI, T.; KATAOKA, K.; KABE, Y.; YAMAGUSHI, Y. et al. Atrazine binds to F1F0-ATP synthase and inhibits mitochondrial function in sperm. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v.366, n.01, p. 66-72, 2008. Disponível: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbrc.2007.11.107>. Acessado em: 22 de fev. de 2022.

HIGUEIRA, M. J.; GALVIN, R. M.; MELLADO, J. M. R.; MONTOYA, M. R. *Eletroquímica. Comum*. 2002, 4, 30.

HOEKSTRA, P.F.; BURNISON, B.K.; GARRISON, A.W.; NEHELI, T.; MUIR, D.C.G. Estrogenic activity of dicofol with the human estrogen receptor: isomer- and enantiomerspecific implications. *Chemosphere*. 64, 174–177. 2006.

HOFMEISTER, M.V.; BONEFELD-JORGENSEN, E.C. Effects of the pesticides prochloraz and methiocarb on human estrogen receptor α and β mRNA levels analyzed by online RT-PCR. *Toxicology in Vitro*. 18, 427–433. 2004.

HUNTER, W. J., SHANER, D. L. Biological Remediation of Groundwater Containing Both Nitrate and Atrazine. *Current Microbiology*, v. 60, n. 01, p. 42 – 46, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00284-009-9499-3>>. Acessado em: 17 fev. 2022.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA. 2010. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental. Brasília. 84 pp.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis- IBAMA. 2014. OS 10 ingredientes ativos mais vendidos em 2013. (www.ibama.gov.br). Acesso em: 11 de fev. de 2022.

Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis- IBAMA. 2016. Vendas de Ingredientes Ativos por Unidade da Federação em 2014. www.ibama.gov.br/vendas_ingredientes_ativos_uf_2014.xls. Acesso: 11 de fev. de 2022.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*; v. 22, n. 1, p. 58-64, Fev. 1999.

LAWS, S.C.; FERRELL, J.M.; STOKER, T.E.; SCHMID, J.; COOPER, R.L. The effects of atrazine on female Wistar rats: an evaluation of the protocol for assessing pubertal development and thyroid function. *Toxicological Science*. 58, 366–376. 2000.

LIN, Y., SUN, Y., YANG, J., WU, Y., YU, J., LI, B., 2013. The long-term effects of the herbicide atrazine on the dopaminergic system following exposure during pubertal development. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen*. 763, 23–29.

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. 1ª ed., Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviço a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011, 190p.

MALEKI, N.; ABSALAN, G.; SAFAVI, A. & FARJAMI, E., Ultra trace adsorptive stripping voltammetric determination of atrazine in soil and water using mercury film electrode. Anal. Chim. Acta. 581 (1): 37, 2007.

MELI, G.; FANELLI, R.; BENFENATTI, E.; AIRILDI, L. Metabolic profile of atrazine and N-nitrosoatrazine in rat urine. Bulletin of Environmental Contaminants and Toxicology, v. 48, n. 5, p. 701-708, 1992.

MORON, S. E.; POLEZ, V. L. P.; ARTONI, R. F.; RIBAS, J. L. C.; TAKAHASHI, H. K. 2006. Estudo de Alterações na Concentração dos Íons Plasmáticos e da Indução de Micronúcleos em *Piaractus Mesopotamicus* Exposto Ao Herbicida Atrazina. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., 1(1): 1- 4.

MUNGER, R.; ISACSON, P.; HU, S.; BURNS, T.; HANSON, J.; LYNCH, C. F. et al. Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies. Environmental Health Perspectives, v. 105, n. 03, p. 308-314, 1997.

PACHECO, LUISA CÉLIA MELO - desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de águas naturais, Novembro de 2010 – disponível em: <http://www.pgquim.ufc.br/wpcontent/uploads/2012/03/TESE_LuisaCeliaMeloPacheco.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2022.

PALMA, D. A. C. (2001) Agrotóxicos em leite humano de mães residentes em Lucas do Rio Verde - MT. Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Mato Grosso - Instituto de Saúde Coletiva - Cuiabá (MT).

PANINI, S.; ANDRÉA, M. M. Dissipação de simazina em solo por ação de minhocas (*Eisenia foetida*). Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 25, n. 03, p. 593-599, 2001.

RITTER, R. L. Understanding herbicide resistance in weeds. Illinois: Sandoz Crop Protection, 1989.

SALABERRIA, Iurgi et al. Effects of atrazine on hepatic metabolism and endocrine homeostasis in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Toxicologia e farmacologia aplicada*, v. 234, n. 1, pág. 98-106, 2009.

SANTOS, L.B. O; ABATE, G.; MASIN, J. C. Determination of some atrazine using square wave voltammetry with the hanging mercury drop electrode (HMDE). *Talanta*, v. 62, n. 4, p. 667-674, 2004.

SANTOS, L.B. O; SILVA, M. S.P.; MASIN, J. C. Developing a sequential injection-termination square wave voltammetry (SI-SWV) method for determination of atrazine using a hanging mercury drop electrode. *Analytical Chimica Acta*, v.528, n.1, p.21-27, 2005.

SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G. A. R.; SIMÃO, R. de C. G. New aspects on Atrazine biodegradation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 53, n. 02, p. 487 – 496, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132010000200030>>. Acessado: 17 fev. 2022.

SHENOY, K. 2012. A exposição ambientalmente realista ao herbicida atrazina altera alguns traços sexualmente selecionados em guppies masculinos. *PloS One*, 7(2): 1-10.

SKOPALOVÁ, J.; KOTOUCEK, M. Polarographic behavior of some s-triazine herbicides and their determination by adsorptive stripping voltammetry at hanging mercury drop electrode. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v.351, n.7, p.660-665, 1995.

SPADOTTO, C. A.; JUNIOR, R. P. S.; DORES, E. F. G. C.; GEBLER, L.; MORAES, D. A. C. 2010. Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos. EMBRAPA Monitoramento Por Satélite, Campinas, São Paulo. 49 pp.

THORNTON, B.J., ELTHON, T.E., CERNY, R.L., SIEGFRIED, B.D., 2010. Proteomic analysis of 60 atrazine exposure in *Drosophila melanogaster* (Diptera: Drosophilidae). *Chemosphere* 81, 235–241.

TOMLIN, C. The pesticide Manual :Incorporating the agrochemicals Handbook.10. ed. Cambridge: British crop protection council, 1994. p. 32-22.

VAZ, C.M.P. Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e soluções de solos. Piracicaba: USP-CENA, 1994. Tese Doutorado.

WALTERS, J.L., LANSDELL, T.A., LOOKINGLAND, K.J., BAKER, L.E., 2015. The effects of gestational and chronic atrazine exposure on motor behaviors and striatal dopamine in male Sprague-Dawley rats. Toxicol. Appl. Pharmacol. 289, 185– 192.