

AValiação Espectroscópica da Interação de Herbicidas Glifosato e Atrazina através de Complexos de Rutênio Polipiridinas e de Cobalto Porfirinas

Shaiane Dal' Maso Lucas, Jocelaine Viapiana, Ildemar Mayer
(orientador/UTFPR/MD) e-mail: shaiane.lucas@yahoo.com.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná/Medianeira-PR

Palavras-chave: análises espectrofotométricas, contaminação ambiental, agrotóxicos.

Resumo:

Com o aumento populacional a demanda por alimento vem aumentando a cada ano, e conseqüentemente a quantidade de áreas plantadas, necessitando de maior consumo de agrotóxicos nas lavouras. Na maioria dos casos não existe controle eficaz sobre a venda e uso destes produtos. Os agrotóxicos são divididos em classes, e a mais consumida é a dos herbicidas, principalmente aqueles com principio ativo glifosato e atrazina, que são compostos orgânicos, quimicamente sintetizados, utilizados na agricultura para controle de plantas competidoras em culturas específicas. Nos últimos anos houve uma preocupação com a poluição do solo, água e ar causadas pelo uso intensivo destes herbicidas. O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para caracterizar os herbicidas glifosato e atrazina através soluções padrões de complexos de rutênio (II) polipiridina e meso cobalto porfirinas polimetaladas Co (3-TRPyP) em solução aquosa, realizando análises espectrofotométricas. Verificou-se que há interação entre os herbicidas glifosato e atrazina quando adicionados às soluções padrões estudadas, através do deslocamento das linhas espectrofotométricas.

Introdução

No Brasil, a modernização da agricultura fez com que houvesse um progressivo aumento da produtividade, e conseqüentemente um uso intensivo de agrotóxicos (EHLERS, 1999; MAGOSSO & BONACELLA, 1990). Somente os estados do Paraná, São Paulo e Minas Gerais, são responsáveis por 50% do consumo de agrotóxicos utilizados na América Latina, onde o Paraná é tido como segundo maior consumidor nacional, destacando-se por ser responsável por mais de 20% da produção nacional de grãos (POLASTRO, 2008).

Esse uso indiscriminado de agentes químicos se reflete tanto nos impactos ao meio ambiente, quanto na saúde do produtor que manuseia o produto e do consumidor de alimentos contaminados. O efeito sobre o ecossistema se caracteriza pela poluição dos mananciais, através do alcance do lençol freático e também do leito dos rios, córregos e nascentes, sobretudo, a partir de lavagem de equipamentos nestes locais. Além disso,

Anais do I Seminário Internacional de Ciência, Tecnologia e Ambiente,
28 a 30 de abril de 2009. UNIOESTE, Cascavel – Paraná – Brasil.

há ainda o acúmulo de nutrientes químicos no solo que são carregados aos cursos d'água pela ação das chuvas. São altos os gastos com recuperação ambiental de áreas degradadas pelo uso de agrotóxicos e que na maioria dos casos, é um custo assumido pelo Estado e não pela empresa fabricante ou as que comercializam o produto (MARTINEZ & CÓLUS, 2002; LIMA & DAVID, 2006).

Dentre os agrotóxicos mais utilizados Brasil, encontra-se a classe dos herbicidas, que são compostos orgânicos, quimicamente sintetizados, utilizados na agricultura para controle de ervas daninhas. Quando aplicados ao sistema solo/planta, fatalmente, chegam ao solo devido à aplicação direta ou pela incorporação da resteva cultural, sendo classificados como micropoluentes do ponto de vista ambiental (AMARANTE *et al.*, 2002; PRATA, 2000). A degradação e retenção dos herbicidas pelo solo podem ser influenciadas por pH, umidade, capacidade de troca catiônica, temperatura, matéria orgânica, etc. Cada herbicida possui, ainda, um mecanismo de adsorção e degradação, que varia de acordo com suas propriedades químicas (PRATA, 2000).

Atualmente, o herbicida glifosato (N-(fosfonometil)glicina), cuja fórmula molecular é $C_3H_8NO_5P$, um inibidor enzimático, não-seletivo, sistêmico, pós-emergente, pertencente ao grupo químico das glicinas substituídas; representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos (COUTINHO & MAZO, 2005). O Brasil consome 150 milhões de L/ano desse herbicida, representando 30% em volume de todos os defensivos agrícolas usados no país. Na maioria dos casos de aplicação, o glifosato não é metabolizado pela planta, razão pela qual não apresenta seletividade. Devido a isto, praticamente toda a concentração do ingrediente ativo aplicado chega ao solo na sua forma original (AMARANTE *et al.*, 2002).

Outro herbicida amplamente utilizado na agricultura são as s-triazinas. Foram descobertas em 1952, com estudos realizados para testes desse herbicida no crescimento seletivo de plantas (JAVARONI *et al.*, 1999). Dentro deste grupo um importante representante é a atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina), herbicida pré-emergente. Tem sido utilizada no controle anual de plantas daninhas em grande variedade de culturas, incluindo as de milho, cana-de-açúcar, sorgo e pinus. Devido ao uso intenso, baixa reatividade e solubilidade, é comumente detectado no monitoramento de solos e águas subterrâneas. Seus resíduos e metabólitos podem ser encontrados nesses locais após longo tempo de aplicação (MELI *et al.*, 1992), pois seu tempo de vida médio varia de 20 até mais de 100 dias. Seus resíduos também são encontrados em frutas e vegetais (ATRAZINE, 2008).

Sendo assim, o monitoramento de contaminantes ambientais, é de fundamental importância, porém é pouco eficiente em várias partes do mundo, especialmente em países em desenvolvimento, como o Brasil. Embora estejam incluídos em vários programas governamentais, há falta de verba e dificuldade de aplicá-los. Além disso, ainda é custosa a realização das análises, devido a problemas de falta de profissionais qualificados, reagentes e técnicas analíticas adequadas (SILVA, 2008). Assim se faz

necessário o desenvolvimento de metodologias simples e de baixo custo para análise desses contaminantes ambientais.

Já há algumas décadas as moléculas de porfirina vêm sendo estudadas, devido principalmente ao grande potencial de aplicação de suas propriedades ópticas. Em especial, a possibilidade de serem aplicadas como limitadores ópticos e a relativa facilidade de manipulação de sua estrutura fazem com que um grande esforço de engenharia molecular seja empregado no sentido de aperfeiçoar suas propriedades de absorção de estados excitados. A aplicação de porfirinas, como materiais limitadores ópticos, reside no fato de que dependendo de sua estrutura e do comprimento de onda da luz desejado estas funcionam como absorvedores saturáveis reversos (PORTUGAL *et al.*, 2008).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para caracterizar os herbicidas glifosato e atrazina através de complexos de rutênio (II) polipiridina e *meso* cobalto porfirinas polimetaladas Co (3-TRPyP) em solução aquosa, realizando análises espectrofotométricas.

Materiais e Métodos

O glifosato com concentração 620 g/L (62% m/v) e a atrazina com concentração 400 g/L (40% m/v) foram obtidos comercialmente em uma empresa de produtos e defensivos agrícolas da região oeste do Paraná, na cidade de Medianeira. Os complexos de rutênio (II) polipiridina e *meso* cobalto porfirinas polimetaladas, citadas no texto como Co (3-TRPyP) foram sintetizados de acordo com os procedimentos descritos na literatura (MAYER *et al.*, 2007).

O glifosato e a atrazina foram dissolvidos em água destilada até absorvância 1, na faixa de 200 nm a 700 nm. Posteriormente, as soluções foram armazenadas em balões volumétricos envoltos em papel alumínio sob refrigeração.

A solução do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ foi preparada pesando-se 5,0 mg de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ com posterior solubilização em 10,0 mL de metanol. Em seguida, 4,0 mg de AgNO_3 dissolvidos em 10,0 mL de água destilada foram adicionados à solução metanólica. Após repouso de 5 dias na geladeira, a solução resultante foi filtrada com microfiltro de fibra de vidro, GF-I 47 mm. Para solução de cobalto porfirina pesou-se 1,0 mg da mesma com posterior solubilização em 5,0 mL de metanol. As duas soluções foram armazenadas em balões volumétricos envoltos em papel alumínio mantidas sob refrigeração.

Os estudos de caracterização dos herbicidas glifosato e atrazina em solução foram acompanhados por espectroscopia de absorção UV-Vis, realizados com um espectrofotômetro de absorção UV-Vis, modelo Spectronic Genesis 10UVscanning da Thermo, na faixa de 190 a 1000 nm. A localização dos picos em diferentes espectros foi determinada através da segunda derivada.

Primeiramente a solução de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ foi dissolvida em água destilada até atingir o valor de absorvância 0,5 em sua banda de maior

intensidade localizada em torno de 300 nm. Para isso, foi utilizado um volume de 3 mL desta solução na cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm e adicionou-se 0,02 mL do glifosato. Homogeneizou-se e tiraram-se espectros durante aproximadamente 2 horas. Após este período e completa estabilização do sistema em solução, adicionou-se novamente um volume de 0,02 mL do glifosato e esperou-se alcançar a estabilidade. O procedimento continuou até a adição de um volume total de 0,1 mL de glifosato. Para a análise da atrazina seguiu-se a mesma metodologia.

Estudos comparativos foram realizados com complexo metálico porfirínico, seguindo a mesma metodologia utilizada nos complexos de rutênio.

Resultados e discussão

Susceptíveis e sutis mudanças espectroscópicas são observadas quando os pesticidas interagem via nuvens eletrônicas com complexos de rutênio e metaloporfirinas. A Figura 1 mostra o espectro eletrônico do composto $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ em solução aquosa na presença e ausência do herbicida glifosato.

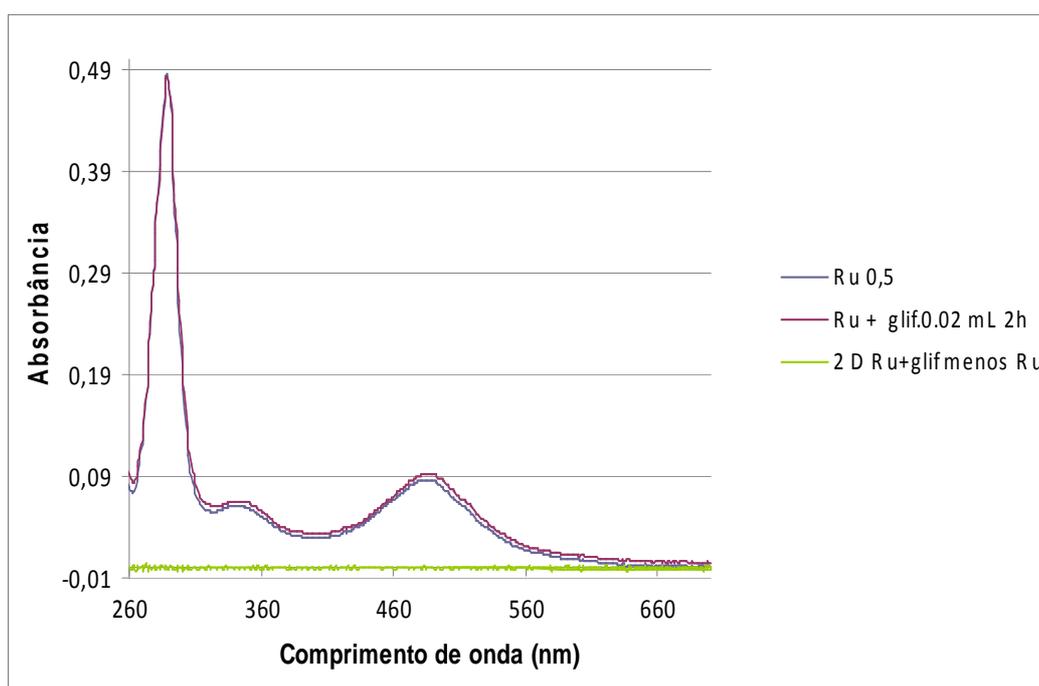


Figura 1 - Espectro de absorbância do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ em ausência/presença do glifosato. A diferença do espectro de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ mais 0,02 mL de glifosato menos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$.

O espectro de absorção do complexo de rutênio (II) polipiridina na ausência do glifosato exibe um pico na região de 289 nm e duas bandas MLCT (bandas de transferência de carga metal ligante) características do rutênio na região de 300 a 540 nm (Fig.1, linha azul). Após a adição de 0,02

mL do herbicida glifosato (Absorbância = 1) percebe-se que ocorre uma variação das linhas / aumento de absorbância devido a interação entre os compostos (Fig. 1, linha vermelha). Essa mudança fica mais clara observando-se o espectro do rutênio (II) polipiridina + glifosato menos rutênio (II) polipiridina na Figura 1 (linha verde), onde o decréscimo ocorrido em aproximadamente 283 nm indica uma diminuição do complexo de rutênio (II) polipiridina e uma nova absorção no pico de aproximadamente 293 nm é resultado da formação do complexo rutênio (II) polipiridina – glifosato.

Segundo Awawdeh & Harmon (2005) o espectro de absorção de derivados aniônicos de porfirina tetrassulfonadas (TPPS) na ausência/presença do pentaclorofenol (PCP) exibe um pico para a TPPS de 400-450 nm na região Soret, e depois da adição de 1 ppb (3,75 nM de concentração final) do PCP, o espectro mostra que o pico desloca-se, ficando mais clara a visualização quando utilizada a segunda derivada de TPPS + PCP menos TPPS.

Experimentos também foram realizados na presença do herbicida atrazina. Observa-se no espectro de absorção os picos característicos do complexo de rutênio (II) polipiridina na ausência de atrazina (Figura 2, linha azul). Quando se adiciona 0,02 mL de atrazina o pico do rutênio (II) polipiridina aumenta e ocorre um deslocamento das bandas características do mesmo para região do vermelho, evidenciando que há interação entre o rutênio (II) polipiridina e a atrazina (Fig. 2, linha vermelha). Essa mudança fica mais clara observando-se o espectro do rutênio (II) polipiridina + atrazina menos rutênio (II) polipiridina, após o cálculo da segunda derivada na Figura 2 (linha verde), onde o decréscimo ocorrido em aproximadamente 285 nm indica uma diminuição do complexo de rutênio (II) polipiridina e uma nova absorção no pico de aproximadamente 291 nm é resultado da formação do complexo rutênio (II) polipiridina – atrazina.

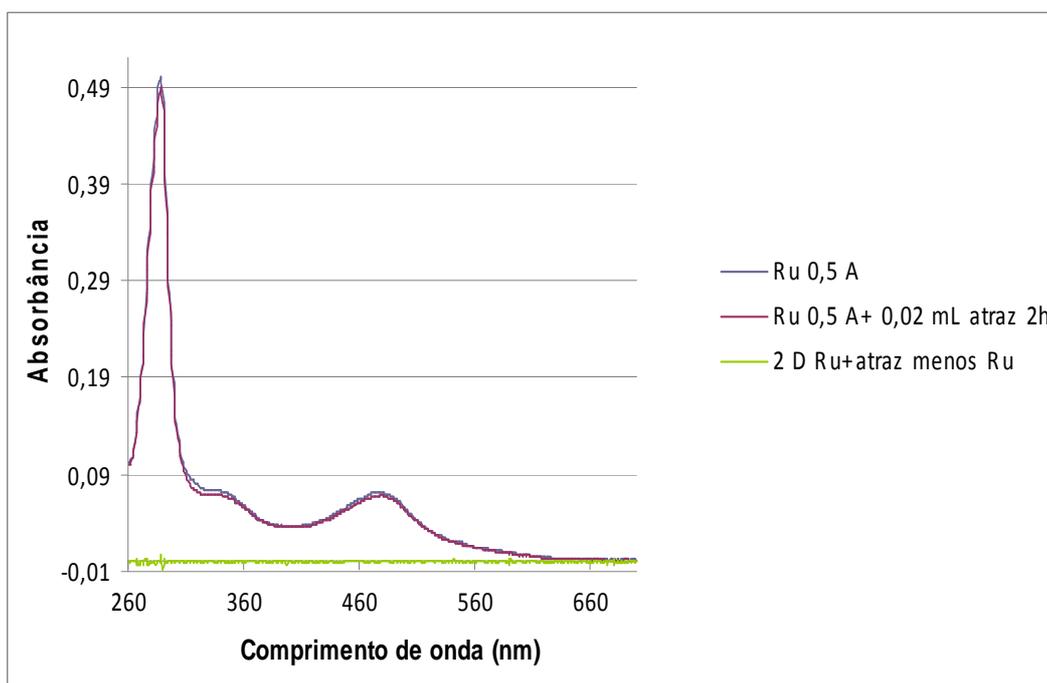


Figura 2 - Espectro de absorbância do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ em ausência/presença do atrazina. A diferença do espectro de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ mais 0,02 mL de atrazina menos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$.

Os mesmos experimentos foram realizados substituindo-se o complexo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ por complexos de Co (3-TRPyP).

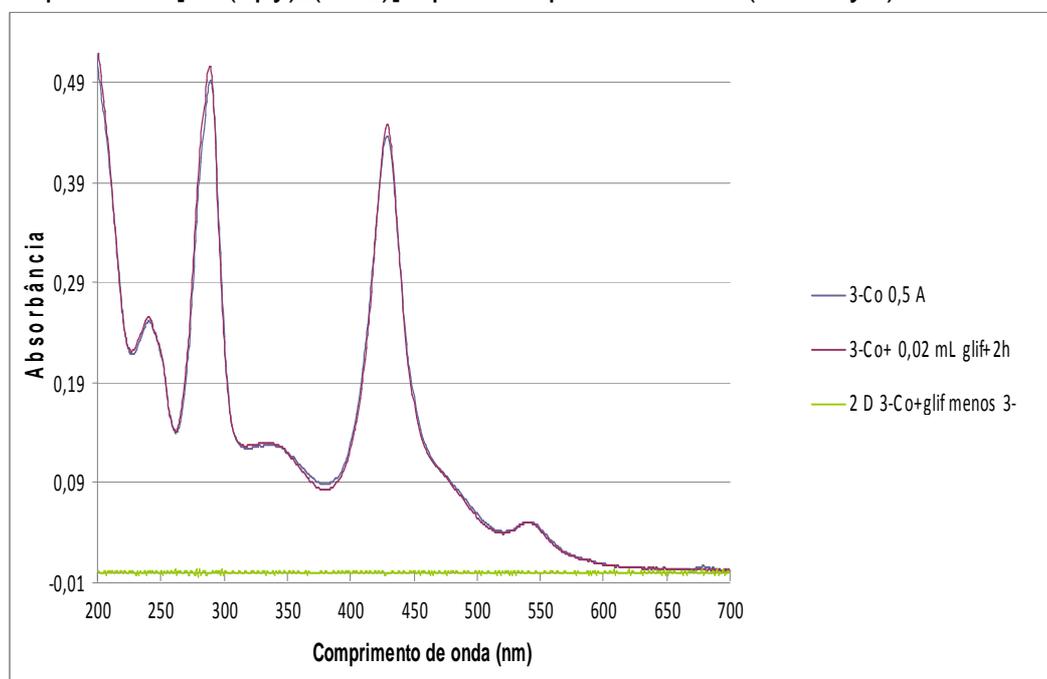


Figura 3 - Espectro de absorbância do Co (3-TRPyP).em ausência/presença do glifosato. A diferença do espectro de Co (3-TRPyP) mais 0,02 mL de glifosato menos Co (3-TRPyP).

Na figura 3 observa-se o espectro de absorção do Co (3-TRPyP) com $A = 0,5$ na ausência e presença de glifosato. A curva característica do Co (3-TRPyP) com dois picos nas regiões de 280 nm e 420 nm e duas bandas é observada na Figura 5 (linha azul). Quando adiciona-se 0,02 mL de glifosato em Co (3-TRPyP) o espectro exibe uma grande variação, verifica-se um aumento nos picos característicos do Co (3-TRPyP) e um ponto isobéptico na primeira banda, representando um equilíbrio entre os compostos em solução (Fig. 3, linha vermelha). Essa mudança fica mais clara observando-se o espectro da segunda derivada do complexo Co (3-TRPyP) + glifosato menos o complexo de Co (3-TRPyP) na Figura 3 (linha verde). Os decréscimos ocorridos nas regiões de 284 e 424 nm indicam uma diminuição do complexo de Co (3-TRPyP) e uma nova absorção no pico de aproximadamente 294 e 431 nm é resultado da formação do Co (3-TRPyP) – glifosato.

Em estudos realizados por Mayer *et al.* (2006) a espécie Co (3-TRPyP) possui uma Co (III) porfirina no centro eletroquimicamente ativo, que irá influenciar a sua propriedade redox. Por exemplo, uma mudança significativa anódica no potencial de oxidação do anel da porfirina foi observado devido aos efeitos induzidos na retirada eletrônica induzidos pelo íon Co (III) diretamente coordenados, enquanto que o potencial Ru (II / III) permaneceu inalterado. De fato, a primeira redução do processo foi caracterizado por uma mudança do hipsocrômico da banda Soret em 415 nm e um deslocamento batocrômico das bandas Qs, enquanto que as bandas do complexos de rutênio foram mantidos praticamente inalteradas. O mesmo comportamento foi também observado quando soluções de ditionito ou hidrazina foram diluídas e acrescentou-se Co (3-TRPyP) na solução. Em todos os casos, um ponto isobéptico ficou bem definido nos pontos 423, 464, 540 e 600 nm, indicando um processo reversível atribuído ao Co (3 - TRPyP).

A mesma análise procedeu-se para o complexo de Co (3-TRPyP) mais atrazina, onde observa-se mudanças ainda mais visíveis do que quando analisamos Co (3-TRPyP) com glifosato. Porém, o comportamento é contrário ao anterior, pois desta vez, a linha espectral diminui, diminuindo-se os picos máximos.

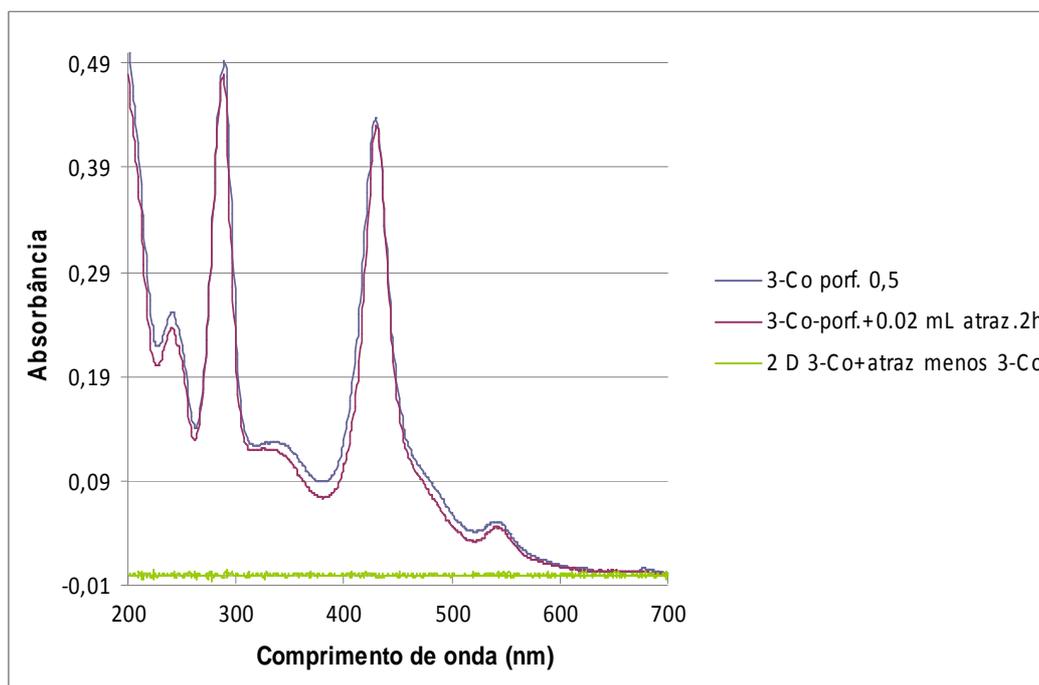


Figura 4 - Espectro de absorvância do Co (3-TRPyP) em ausência/presença da atrazina. A diferença do espectro de Co (3-TRPyP) mais 0,02 mL de atrazina menos Co (3-TRPyP).

Na Figura 4 observa-se o espectro de absorção do Co (3-TRPyP) com $A = 0,5$ na ausência e presença de atrazina. A curva característica do Co (3-TRPyP) com dois picos nas regiões de 280 nm e 420 nm e duas bandas Qs na região de 500 a 650 nm, como observado na Figura 4 (linha azul). Quando adiciona-se 0,02 mL de atrazina em Co (3-TRPyP) o espectro exibe uma grande variação, verifica-se um decréscimo nos picos característicos do Co (3-TRPyP) (Fig. 4, linha vermelha). Essa mudança fica mais clara observando-se o espectro da segunda derivada do complexo Co (3-TRPyP) + atrazina na Figura 4, linha verde. Os decréscimos ocorridos nas regiões 278 e 424 nm indica uma diminuição do complexo de Co (3-TRPyP) e uma nova absorção no pico de aproximadamente 292 e 436 nm é resultado da formação do novo complexo Co (3-TRPyP) – atrazina (Fig. 4, linha verde).

Ainda em estudos realizados por Mayer *et al.* (2006) a redução no processo 1,60 V de Co (3-TRPyP) conduziu a uma diminuição da banda da bipyridina $\pi\text{-}\pi$ em 294 nm para cerca da metade da sua intensidade inicial, e para o aumento da absorvância a 360 nm e 500-800 nm região espectral. Essas alterações são típicas de sucessivas reduções de um ou dois ligantes bipyridínicos no radical aniônico. Além disso, as características do radical aniônico bipyridina em 350 nm não eram muito afetadas. Por conseguinte, aquelas mudanças espectroeletrônicas foram atribuídas à formação do radical aniônico da porfirina, principalmente porque envolveu as bandas da espécie do Co(I)P.

Segundo estudos realizados por Ribeiro (2003) espectros eletrônicos de materiais de SiSb/H₂TmPyP e SiSb/CoTmPyP, apresentam variações

após a metalação com Co^{2+} no anel porfirínico. Para a porfirina não metalada, quatro bandas são observadas em 522, 561, 585 e 642 nm, referente às bandas Q devido às transições de $a_{2u} \mu_{eg}$. Após a metalação com Co^{2+} no anel porfirínico, um decréscimo no número de bandas é observado apresentando duas bandas em 554 e 594 nm. Este decréscimo no número de bandas é consistente com o efeito da metalação, indicando que a simetria local do sistema porfirínico aumenta de D_{2h} para D_{4h} .

Na Figura 5 observa-se a relação das diferentes concentrações do herbicida atrazina quando adicionado à solução aquosa de Co (3-TRPyP). Percebe-se uma diminuição gradual nos picos máximos de Co (3-TRPyP) e deslocamentos para região do vermelho nas bandas MLCT, sendo esta diferença maior, quando adiciona-se 0,02 mL e 0,06 mL de atrazina, e maiores concentrações não apresentam deslocamentos muito visíveis no espectro.

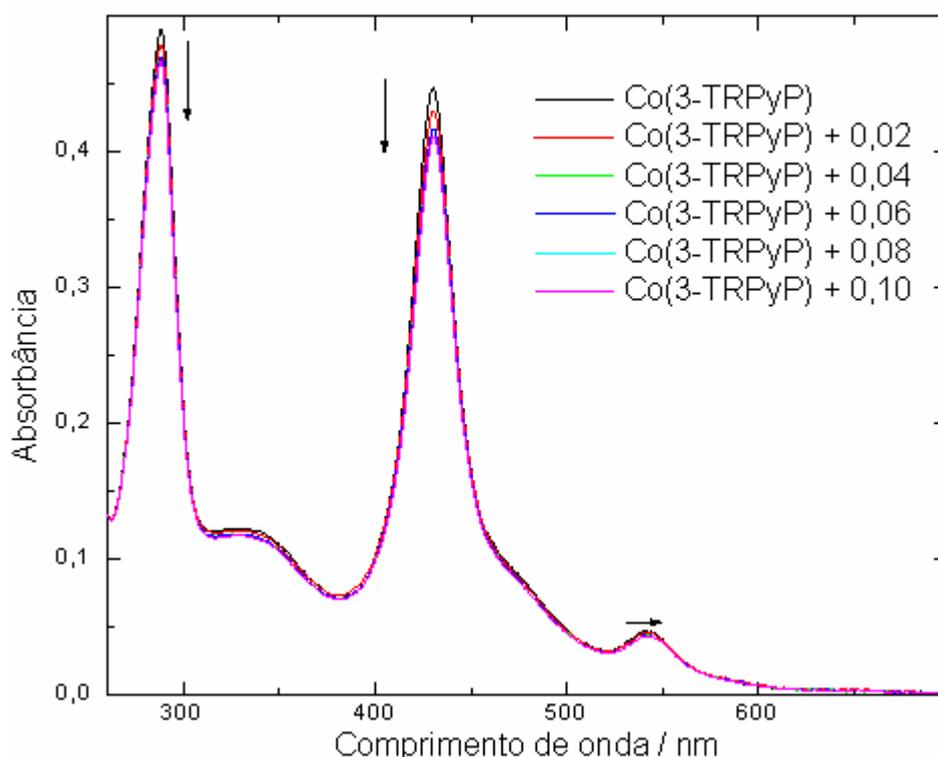


Figura 5 - Espectro de absorvância do Co (3-TRPyP) em diferentes concentrações de atrazina.

Devido à escala dos gráficos a variação da segunda derivada não é muito visível nas figuras anteriores, porém quando estas são estudadas separadamente, observa-se uma variação muito grande no espectro de absorção, como mostrado na Figura 6. Também fica claro, que concentrações maiores dos complexos de Co (3-TRPyP) ou de pesticidas são necessárias para mudanças maiores nos espectros de absorvância UV-Vis.

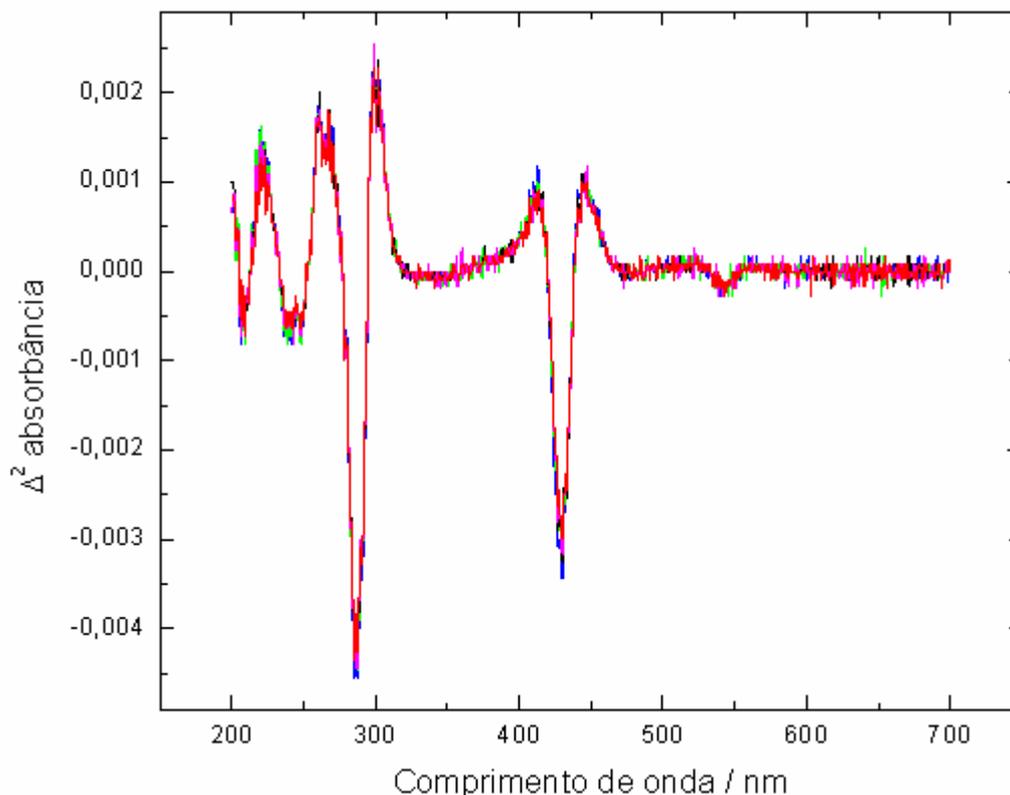


Figura 6 - Segunda derivada do espectro de absorvância do Co (3-TRPyP) em diferentes concentrações de atrazina.

As interações ocorridas entre o glifosato e as soluções de Co (3-TRPyP) provocam mudanças nos picos e bandas característicos das soluções padrões. Percebe-se que estes deslocamentos das linhas espectrais são mais intensos quando atrazina interage com os complexos de Co (3-TRPyP). Nesse caso, possivelmente ligações coordenativas e forças de Van der Waals sejam predominantes. E essa mudança no comprimento de onda no espectro é proporcional a energia de associação entre os herbicidas e os complexos Co (3-TRPyP).

Segundo Awawdeh & Harmon (2005), a interação das moléculas de pentaclorofenol (PCP) com as soluções de TPPS provocam uma mudança no espectro da banda Soret, alongando o pico como resultado, e a diferença no espectro mostra um pico localizado em posições diferentes dependendo do tipo de porfirina aniônica usada.

As moléculas do PCP apresentam elevada densidade eletrônica e são aromáticas. Conseqüentemente, espera-se que interações π - π sejam dominantes entre o PCP e as moléculas porfirina. Como resultado, a densidade eletrônica do sistema porfirínico aumentará e provocará um deslocamento da banda Soret para o vermelho (AWAWDEH & HARMON, 2005).

A mudança no comprimento de onda, da banda Soret é proporcional à energia associação entre as porfirinas e os aromáticos ligantes sugerindo

que há maior interação por empilhamento π - π entre o PCP e moléculas de porfirinas imobilizadas. A interação de diferentes analitos com TPPS mostram que a mudança na banda Soret depende também do número de átomos e do tipo de substituinte, como por exemplo derivados halogenados como o cloro. Este se apresenta com grande eletronegatividade que, por sua vez, aumenta a densidade da porfirina e quando este interage, provoca um maior deslocamento no espectro para região do vermelho (AWAWDEH & HARMON, 2005).

Conclusão

Através dos estudos espectroscópicos realizados, verifica-se a interação que os herbicidas glifosato e atrazina apresentam quando em soluções padrões dos complexos de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ e $\text{Co}(3\text{-TRPyP})$. Observa-se aumento e/ou diminuição nos picos e deslocamento das bandas características do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ e $\text{Co}(3\text{-TRPyP})$ para região do vermelho quando adicionados desses herbicidas, e pontos isosbéticos bem definidos, evidenciando equilíbrio simples entre os mesmos. Essa mudança nas linhas espectrais nos permite quantificar espectrofotometricamente o glifosato e a atrazina em concentrações de na faixa de micro a nanomolar, dependendo das concentrações de padrões dos complexos rutenados em solução e da espessura do filme. As interações são mais evidentes quando se adiciona glifosato ao complexo de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ e quando adiciona-se atrazina ao complexo de $\text{Co}(3\text{-TRPyP})$.

A capacidade para detectar estes contaminantes em meio líquido utilizando o método espectrofotométrico possibilitará um monitoramento ambiental dos recursos hídricos utilizados pelas indústrias para assegurar uma maior qualidade e segurança alimentar, bem como dos serviços de saúde.

Pesquisas adicionais são necessárias para melhor comparação de dados a respeito dos compostos de interesse, como no caso do glifosato e da atrazina. Nesta metodologia, além de proporcionar informações e situações suficientes para caracterizar estes herbicidas, fazendo-se uso de outras soluções padrões mais diluídas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$ e $\text{Co}(3\text{-TRPyP})$, além de outros instrumentos analíticos e metodologias variadas, a caracterização de outros herbicidas que também tenham grande utilização na região do Paraná poderiam ser realizados. Ainda, estudos e acompanhamentos sobre degradação desses herbicidas no ambiente também poderiam ser facilmente realizados.

Referências

Amarante, J. O. P.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. *Química Nova*. vol. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

Atrazine in Vermont: carcinogen & endocrine disruptor. Disponível em: <<http://www.sover.net/~dogstar/atrazin2.html>>. Acesso: 20 de set. 2008.

Awawdeh, A. M.; Harmon, H. J. Spectrophotometric detection of pentachlorophenol (PCP) in water using immobilized and water-soluble porphyrins. *Biosensors and Bioelectronics, Elsevier*. 2005.

Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: Revisão. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo-SP. *Química Nova*. vol. 28, n. 6, 2005.

Ehlers, E. Agricultura Sustentável: origens e perspectivas de um novo paradigma. 2 ed. Guaíba: Agropecuária, 1999.

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, 1999.

Lima, R. S.; David, A. R. R. Uso de agrotóxico no sudoeste paranaense: uma análise dos dados de notificação relacionada ao tipo de atividade rural desenvolvida. *Revista Faz Ciência*, p. 373-388, 2006.

Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K. Electrocatalysis on tetra-ruthenated nickel and cobalt porphyrins electrostatic assembled films. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Amsterdam)*, Elsevier - Lausanne - Suíça, v. 590, p. 111-119, 2006.

Magossi, L. R., Bonacella, P. H. *Poluição das águas*. São Paulo: Moderna, v. 56, 1990.

Martinez C. B. R.; Cólus, I. M. S. Biomarcadores em peixes neotropicais para monitoramento da poluição aquática na bacia do rio Tibagi, 2002.

Meli, G.; Bagnati, R.; Fanelli, R.; Benfenatti, E.; Airoidi, L. Metabolic profile of atrazine and Nnitrosoatrazine in rat urine. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 48, n. 5, p. 701-708, 1992.

Polastro, D. Estudos dos casos de intoxicação causadas pelo uso de agrotóxicos no estado do Paraná. Piracicaba, p. 116, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/91/91131/tde-29092005-140058/>>. Acesso em: 22 de jun. 2008.

Portugal, R. J.; Marletta, A.; Silva, R. A.; Neto, N. M. B. Estudo da absorção não linear em tetrapiridil porfirina base livre tetra-rutenada. Disponível em: <www.horizontecientifico.propp.ufu.br/include/getdoc.php?id=1060&article=484&mode=pdf>. Acesso em: 31 out. 2008.

Prata, F.; Lavorenti, A.; Comportamento de Herbicidas no solo: Influência da Matéria Orgânica, ESALQ/USP: SP, 2000.

Ribeiro, E. S. Óxido misto $\text{SiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$: estudo da técnica de preparação, características, propriedades e aplicações do material obtido. Tese de Doutorado – Campinas. 2003.

Silva, A. M. S. Fases sensoras de PVC para a determinação de hidrocarbonetos aromáticos e clorados em águas utilizando espectroscopia no infravermelho médio. Tese de Doutorado - Recife: PE, 2008.