

Nº 19, set/97, p.1-7

ESTUDOS POLAROGRÁFICOS DO HERBICIDA IMAZAQUINMarcelo de Moraes¹
Carlos Manoel Pedro Vaz²
Sérgio Antônio Spinola Machado³

O herbicida imazaquin é um herbicida da classe das Imidazolinonas conhecido comercialmente como Scepter. É utilizado principalmente no controle de ervas-daninhas em culturas de soja na pré e pós-emergência. O Imazaquin é pouco solúvel em água, cerca de 0,06 g/100mL, e mais solúvel em solventes orgânicos como etanol e acetona (0,3 g/100mL em ambos os solventes), de acordo com Shaner & O'Conor (1991). Sua estabilidade hidrolítica mais estável é na forma neutra, mas sua molécula pode estar ionizada dependendo do pH. A estrutura molecular do imazaquin é mostrada na Figura 1.

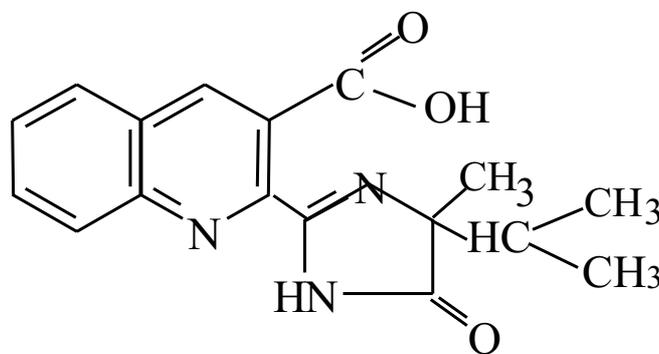


Figura 1. Estrutura molecular do herbicida imazaquin.

Trabalhos sobre determinações polarográficas de pesticidas têm sido publicados sendo que, até o momento, cerca de 60 ingredientes ativos de pesticidas das classes das triazinas, organoclorados, organofosforados, carbamatos, compostos nitros e outros já foram estudados por técnicas eletroanalíticas, de acordo com levantamento realizado por Vaz et al. (1996). Dentre as técnicas mais utilizadas destacam-se a polarografia de pulso diferencial e a voltametria adsorptiva.

¹ Aluno de graduação, Bolsista EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, USP/IQSC/GMEME, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP

² Físico, PhD, EMBRAPA/CNPDIA, Caixa Postal 741, CEP 13560-970, São Carlos-SP

³ Químico, PhD, USP/IQSC/GMEME, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP

CT/19, CNPDIA, set/97, p.2

O objetivo deste trabalho é aplicar a técnica da polarografia para determinação eletroanalítica do herbicida imazaquin em águas e solos, como um método alternativo aos cromatográficos, em alguns casos específicos como por exemplo a determinação de isotermas de adsorção deste herbicida em solos. São estudados a resposta polarográfica do imazaquin em função do pH, a variação das correntes dos picos em função da concentração (curvas analíticas), o comportamento de degradação do imazaquin por irradiação com luz ultravioleta e aplicação da técnica para determinação do herbicida em águas naturais.

As amostras contendo imazaquin foram preparadas sempre a partir de uma solução estoque de imazaquin em água, com concentração de 60 ppm. As demais substâncias químicas utilizadas são de pureza PA. Utilizou-se nas diluições e preparo das amostras água purificada em um sistema Mili-Q (Millipore Inc.).

As medidas polarográficas foram realizadas em um polarógrafo modelo 384B da EG&G Parc, com um sistema de eletrodo de mercúrio 303A. Este eletrodo operava acoplado com tamanho médio de gota e no modo HMDE (hanging mercury drop electrode).

Os polarogramas foram obtidos utilizando os seguintes parâmetros:

- tempo de borbulhamento: 500 s;
- altura do pulso: 50 mV;
- velocidade de varredura: 2 mV/s (tempo de gota: 1 s; mudança de potencial: 2 mV);
- varredura linear: -0,2 V a -1,2 V.

As medidas foram realizadas com duas técnicas, a polarografia de pulso diferencial (PPD), onde cada potencial é aplicado numa gota nova de mercúrio e a voltametria de pulso diferencial (VPD), onde toda a varredura é realizada numa única gota. Esta última é equivalente a técnica de redissolução ou adsorptiva sem aplicação inicial de potencial de acumulação.

Variação da corrente em função do pH

Inicialmente foram realizadas medidas com amostras de imazaquin em diferentes pHs, utilizando-se a técnica PPD, para verificar a eletroatividade da molécula e o pH ótimo, ou seja, o pH onde a espécie a ser estudada apresentasse uma maior corrente de pico e conseqüentemente uma maior sensibilidade da técnica para este herbicida. Os pHs foram ajustados com uma solução diluída de H₂SO₄ (para os pHs ácidos) e de NaOH (para os pHs alcalino) com um pHmetro marca Analion, modelo PM606F.

Foram realizadas medidas de várias amostras com concentração de 30 ppm de imazaquin e seus respectivos brancos (água + H₂SO₄ ou NaOH) nos seguintes pHs: 1,1; 1,6; 2,1; 3,0; 3,5; 3,7; 8,4 e 12. Os resultados são apresentados na Figura 2a. Observam-se 2 picos (um com potenciais menos negativos, chamado a partir de agora de Pico A e outro mais negativo chamado de Pico B), atribuídos a redução do imazaquin. A variação das correntes dos picos pode ser visualizada no gráfico da Figura 2b. Observa-se a ocorrência de uma corrente máxima, para os 2 picos, em pH próximo a 3. Assim, adotou-se este como pH de trabalho neste método. As correntes dos picos foram determinadas pela diferença do valor máximo e do mínimo, obtido por uma tangente na base do pico.

CT/19, CNPDIA, set/97, p.3

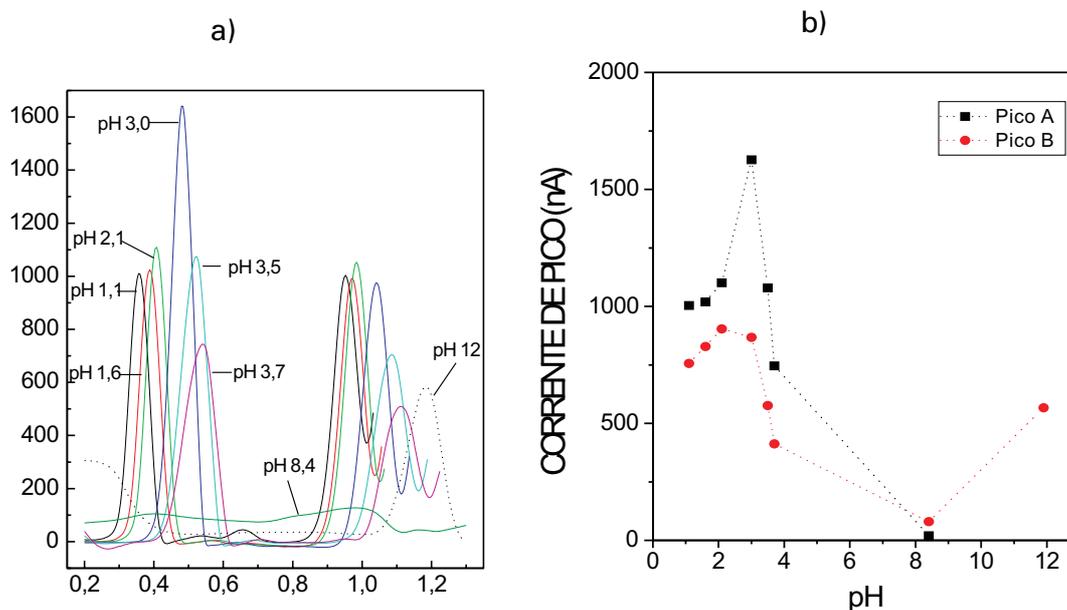


Figura 2. Polarogramas (PPD) de soluções de imazaquin (30 ppm) em diferentes pHs (a) e variação da corrente dos picos com o pH (b).

Variação da corrente com a concentração

Os polarogramas obtidos por PPD, de amostras contendo imazaquin com diversas concentrações variando de zero (branco) até 6 ppm, são apresentados na Figura 3a. Em 3b são apresentadas as correntes de pico em função das concentrações das amostras (curva de calibração). Observa-se um comportamento linear ($r = 0,998$) para o pico B (mais negativo) e um comportamento que afasta-se da linearidade para o pico A (menos negativo), provavelmente devido a um aumento da velocidade de difusão do herbicida em concentrações maiores que 1 ppm (Privman et al. 1994). Assim, do ponto de vista analítico, deve-se utilizar a curva de calibração do pico mais negativo (Pico B).

Com processos eletródicos envolvendo concentrações iônicas muito baixas, as correntes de migração possuem um papel importante. Assim, no presente caso, onde o reagente é uma molécula neutra e o produto é carregado com uma ou duas cargas negativas, este último sente, de forma muito mais intensa, o efeito do campo elétrico do eletrodo. Isto promove o aparecimento de correntes de picos maiores, com o aumento da concentração do reagente.

Neste caso, este fenômeno pode ser responsável pelas duas tangentes observadas, assim como o deslocamento de toda a curva relativa ao pico B (mais negativo e , provavelmente, associado à redução dupla do reagente. Uma comprovação experimental deste fenômeno pode ser feita acrescentando-se uma concentração relativamente alta (0,1 M) de um eletrólito suporte à solução. Entretanto, este procedimento afasta as condições experimentais daquelas observadas na natureza. Como este processo não prejudica, por outro lado facilita, não há necessidade deste acréscimo de eletrólito suporte nas soluções dos experimentos analíticos.

CT/19, CNPDIA, set/97, p.4

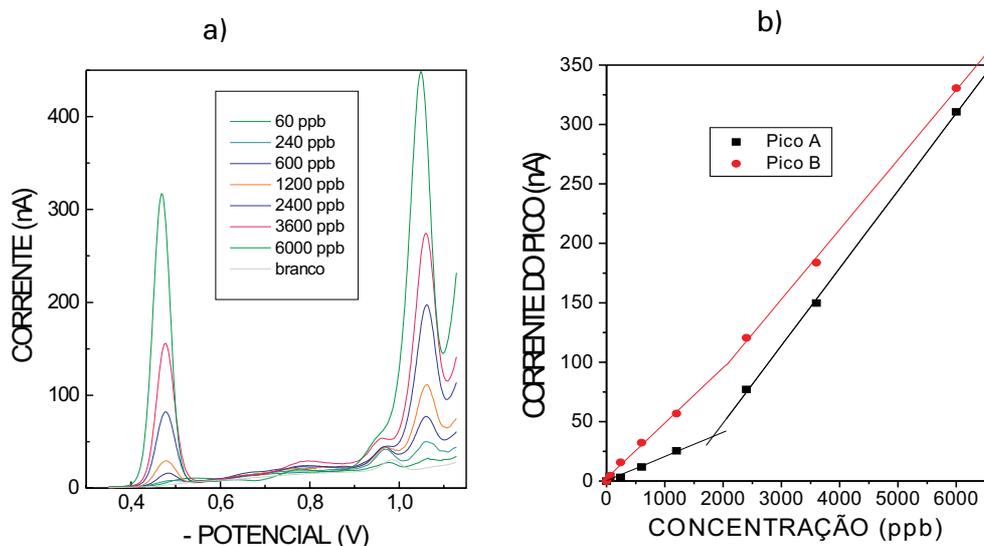


Figura 3. Polarogramas (a) de amostras de imazaquin em diversas concentrações, por PPD, e correlação das correntes dos picos com as concentrações (b).

Em um outro experimento foi avaliado o comportamento da corrente com a concentração pela técnica de VPD. Os resultados são mostrados na Figura 4. Observa-se, pelo gráfico das correntes dos picos versus a concentração (4b), 2 regiões de linearidade em ambos os picos, sendo que o pico mais catódico apresenta correntes maiores.

Baseado nos resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, recomenda-se a técnica de VPD para análise de amostras de baixas concentrações (menores que 0,5 ppm) e a PPD para concentrações maiores que esta ou quando deseja-se analisar amostras com uma faixa de variação grande de concentrações, ou seja, de alguns décimos a vários ppm.

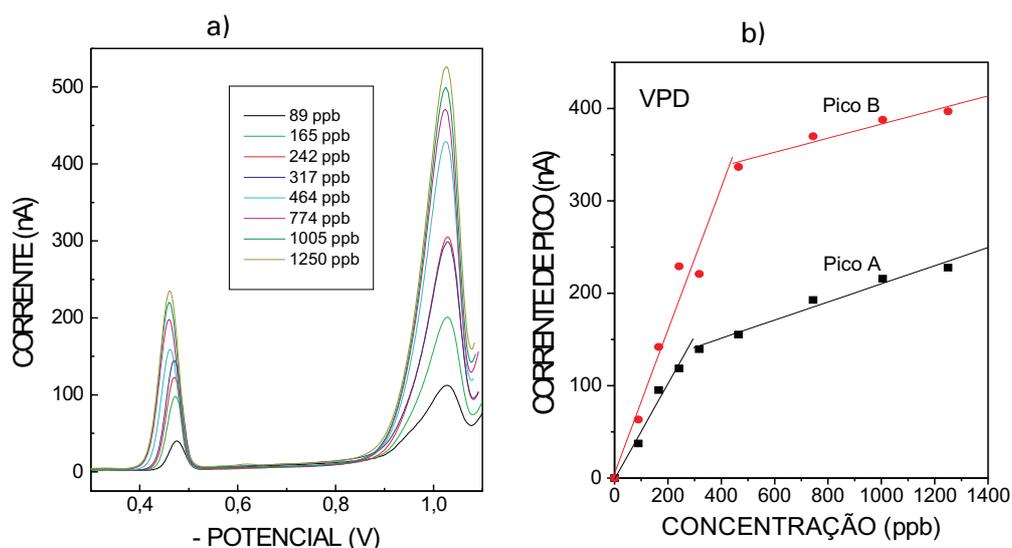


Figura 4. Polarogramas (a) do imazaquin com diferentes concentrações, por VPD, e correlação das correntes dos picos com as concentrações (b).

CT/19, CNPDIA, set/97, p.5

Degradação por luz ultravioleta

Realizou-se um experimento com irradiação de amostras contendo 3 ppm de imazaquin, em pH 3,0, por 10, 30 e 60 minutos. Os polarogramas das soluções irradiadas são apresentadas na Figura 5 (a), juntamente com o gráfico do decaimento das correntes dos picos em função do tempo de irradiação (b). Observa-se o aparecimento de um novo pico de redução (Pico C) em aproximadamente -0,96 V, resultante da degradação do imazaquin pela luz ultravioleta, que, entretanto, não atrapalha a quantificação dos picos do imazaquin. Pela análise da Figura 5b verifica-se uma irradiação de 30 minutos é suficiente para degradar todo o imazaquin.

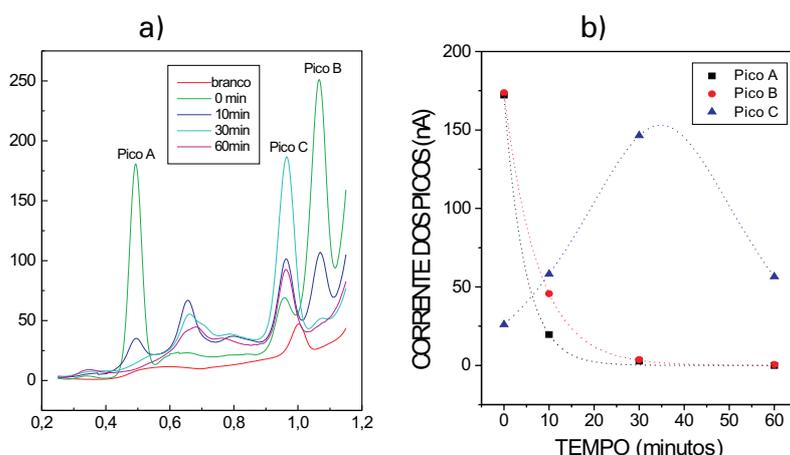


Figura 5. Polarogramas (PPD) de amostras de imazaquin irradiadas com luz ultravioleta (a) e as correntes dos picos versus o tempo de irradiação (b).

Análises por espectrofotometria de UV-visível das amostras irradiadas, evidenciaram também a degradação do imazaquin, através da diminuição da banda de absorção em 242nm. Da mesma forma que nas análises por polarografia as de absorção de luz mostraram que 30 minutos de irradiação são suficientes para uma degradação quase completa do imazaquin.

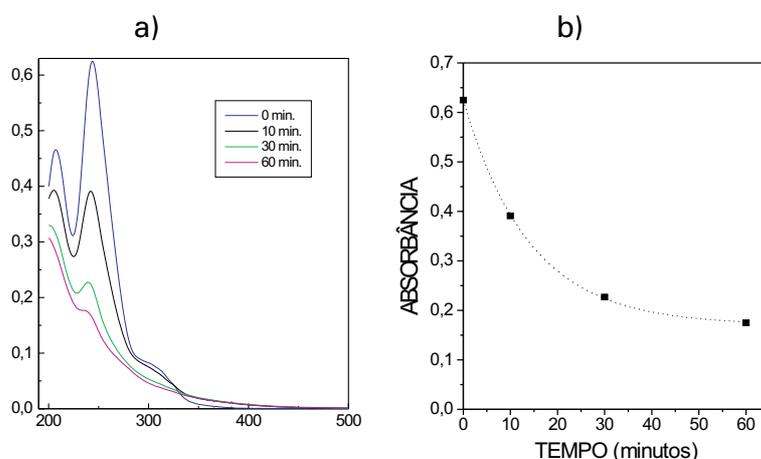


Figura 6. Absorbância na região do UV-visível das soluções de imazaquin irradiadas por luz ultravioleta (a) e alturas das bandas de absorção em 242 nm em função do tempo de irradiação (b).

CT/19, CNPDIA, set/97, p.6

Amostras de águas naturais

Águas coletadas do Córrego Monjolinho em São Carlos-SP e da solução de um solo da região de Pindorama foram utilizadas para avaliação da aplicabilidade da polarografia para análise do herbicida imazaquin em águas naturais. Resultados de adições de quantidades conhecidas de imazaquin nas amostras coletadas, com pH ajustado para 3,0, são apresentados nas Figuras 7 e 8, para a água do córrego e do solo respectivamente.

Os polarogramas obtidos na água do Córrego Monjolinho mostraram um comportamento parecido aos obtidos em água pura. A única diferença foi o aparecimento de um pico adicional num potencial menos negativo que o Pico A, em aproximadamente -0,28V.

Isto pode ser devido à presença de alguma substância gasosa dissolvida na solução a qual desprende-se da solução durante o burbulhamento com nitrogênio.

No caso da solução do solo nota-se o aparecimento de um pico em aproximadamente 0,96 V, devido a algum interferente presente na solução do solo, que no entanto, não interfere na quantificação dos Picos A e B do imazaquin.

As curvas de calibração das correntes dos picos versus a concentração de imazaquin são apresentadas nas Figuras 7b e 8b.

Os resultados apresentados mostraram que o herbicida imazaquin pode ser determinado, por polarografia, tanto em águas puras como águas de rios e solos, sendo necessário para tanto a obtenção de uma curva de calibração com adição de quantidades conhecidas do herbicida.

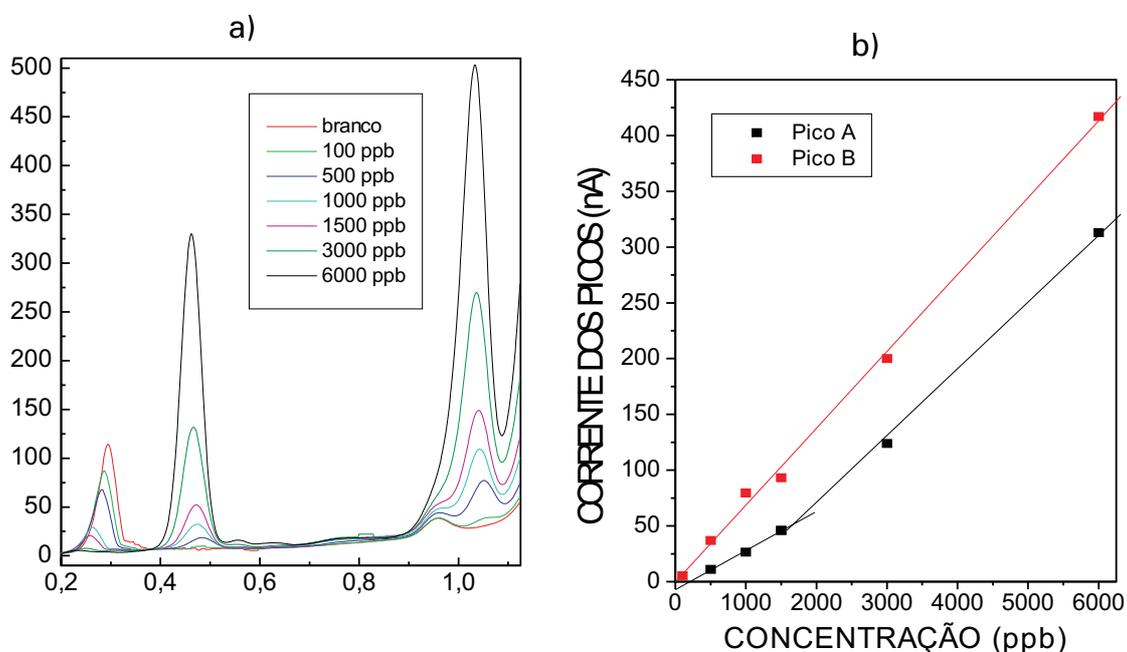


Figura 7. Polarogramas (PPD) do imazaquin adicionado, em diversas concentrações, na água do córrego monjolinho (a) e curva corrente/concentração (b).

CT/19, CNPDIA, set/97, p.7

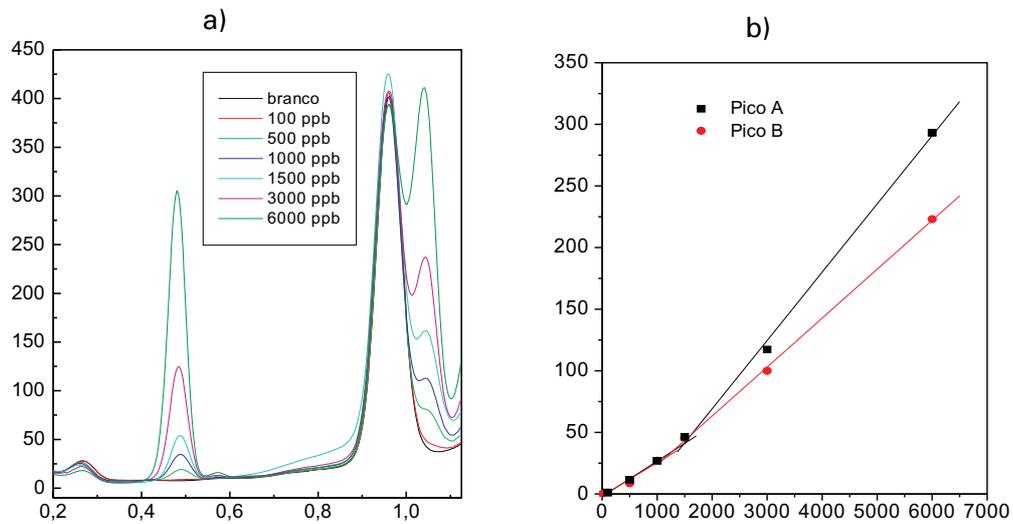


Figura 8. Polarogramas (PPD) do imazaquin adicionado, em diversas concentrações, na solução extraída do solo de Pindorama-SP (a) e curva corrente/concentração (b).

Referências Bibliográficas

- PRIVMAN, M.; RUPP, E.B.; ZUMAN, P. Hexazinone: polarographic reduction and adsorption on lignins, **Journal of Agriculture Food Chemistry**, Washington, v.42, p.2946-2952, 1994.
- VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MASSAROPI, M.R.C.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A. Determinação de pesticidas por técnicas eletroanalíticas. **Pesticidas: Revista Técnico-Científica**, Curitiba, v.6, p.55-74, 1996.
- SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. The imidazolinone herbicides. London: CRC, 1991. 290p.