

Nº 22, jun/98, p.1-7

## ESTUDO POR POLAROGRAFIA DA INTERAÇÃO QUITOSANA E ATRAZINA

Carlucio Roberto Alves<sup>1</sup>

Délia do Carmo Vieira<sup>2</sup>

Odílio Benedito Garrido de Assis<sup>3</sup>

A presença de insetos e pragas na agricultura sempre causou preocupação a agricultores, agrônomos, químicos, biólogos e até mesmo ao governo. Isso porque a qualidade da produção é intensamente afetada por sua presença, além de trazerem grandes prejuízos de ordem econômica. Com o intuito de combatê-los, foi implementado a utilização de substâncias químicas.

O controle químico se iniciou com a utilização de substâncias de ocorrência natural, tais como extratos de plantas como a nicotina e o piretro, além de mercúrio e enxofre. Ao final da década de 30, a descoberta do poder inseticida do 2,2-di(*p*-clorofenil)-1,1,1-tricloro-etano (DDT) fez com que a utilização de substâncias químicas sintéticas para controle de insetos e pragas aumentassem o comércio intensivamente, levando ao uso indiscriminado, sem critérios e sem prévio conhecimento de sua ação sobre o homem e o meio ambiente. Desde então, surgem novos produtos com poder inseticida melhor e mais abrangente. No entanto, o seu uso intenso e continuado tem trazido sérios problemas porque muitas dessas substâncias são altamente tóxicas ao homem e acabam por contaminar alimentos e principalmente água, além de não serem muito seletivos, eliminando insetos que são úteis ao ecossistema.

Com o aumento do número de intoxicações, via ingestão de alimentos e água contaminadas, começou a preocupação em monitorar e até mesmo controlar o uso dessas substâncias, levando ao desenvolvimento de metodologias capazes de determinar a presença destes pesticidas em amostras de água, solo e alimentos industrializados. Desta maneira, tornou-se imprescindível o controle contínuo dessas substâncias no meio ambiente, e sobretudo o estudo do impacto ambiental causado pelo seu uso indevido.

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, por exemplo Atrazina, ATR, [6-cloro-*N*-etil-*N*'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina], de 0,5 g L<sup>-1</sup> (Europa) e de 3,0 g L<sup>-1</sup> (Estados Unidos) (Vaz, 1994). No Brasil, embora ainda não se tenha um levantamento concreto do

<sup>1</sup> Químico, PhD, Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, MsC, Interunidades USP/SC, CP 369, CEP 13560-970, São Carlos, SP

<sup>3</sup> Físico, PhD, Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP

PA/22, CNPDIA, jun/98, p.2

grau de contaminação causado pelo uso de defensivos, a dosagem e o emprego correto de agrotóxicos são regulados por lei federal (nº 7802/89).

As triazinas são derivados nitrogenados heterocíclicos (estrutura de anel), em que o anel é composto de átomos de nitrogênio e carbono. A maioria das triazinas é simétrica (*s*-triazina), ou seja, possui átomos de N e C alternados no anel. Dentre as triazinas, a mais utilizada é a ATR, que é um sólido cristalino branco, com solubilidade em água de 33 mg L<sup>-1</sup> a 27 C.

Segundo a ANDEF (Associação Nacional de Defensivos Agrícolas), o Brasil gastou, na década de 80, cerca de 10 bilhões de dólares com o mercado interno de pesticidas. Destes, os mais utilizados foram os herbicidas, como por exemplo a ATR, seguidos dos inseticidas e dos fungicidas. Apenas em 1989, 151.757 toneladas de pesticidas foram jogadas no solo, em culturas diversas como soja, cana-de-açúcar, algodão, café, citrus, arroz, trigo, cevada e outros (Vaz, 1994).

Todo pesticida aplicado em qualquer cultura é levado para o solo pelas águas de irrigação e/ou chuvas. No solo eles podem seguir três caminhos distintos:

a) são degradados pela luz, calor ou interação com outras partículas do solo, bactérias, etc., gerando produtos muitas vezes mais ofensivos que o composto original;

b) são levados pelas enxurradas até os rios, podendo contaminá-los;

c) permeiam o solo com alto ou baixo grau de adsorção. Neste último caso, estes pesticidas podem atingir os lençóis freáticos, contaminando as fontes de água potáveis submersas.

Mediante isso, o desenvolvimento de metodologias para degradação e retirada de pesticidas do meio ambiente é primordial. Para tanto, buscam-se processos que sejam rápidos, baratos e sobretudo sensíveis a esses agrotóxicos.

Devido às suas propriedades específicas, os polissacarídeos polieletrólitos, naturais ou originados por modificações químicas, constituem um grupo de produtos de grande importância tecnológica amplamente aplicados. Um polieletrólito - de ocorrência natural que também pode ser obtido a partir da desacetilação de Quitina por tratamento alcalino - que vem sendo largamente empregado é a Quitosana, CHI. A CHI pode ser definida como um copolímero de 2-amino-2-deoxi-*D*-glicopiranosose e 2-acetamido-2-deoxi-*D*-glicopiranosose, de composição variável em função do grau residual de acetilação. Nas cadeias de CHI, os átomos de nitrogênio estão na forma, principalmente, de grupos aminoalifáticos primários, e portanto sofrem reações típicas de aminas (Averbach, 1975). No entanto, ela é completamente solúvel em água somente quando o pH do meio é menor ou igual a 6,0 (Yalpani, 1988).

Em função das propriedades de CHI, incluindo solubilidade, comportamento polieletrólítico, viscosidade e ainda a capacidade de formar filmes e de quelar metais, resultam muitas aplicações úteis: remoção de organismos e de certos contaminantes químicos, como pesticidas, metais pesados em tratamento de águas (Suder & Wightman, 1993; Rathke & Hudson, 1994), preparação de biomateriais para aplicação médica, preparação de cápsulas para liberação de medicamentos, imobilização de enzimas e células animais etc. (Yalpani, 1988; McCathy, 1985).

A hipótese do emprego da CHI para o processo de sorção do herbicida ATR, tema deste trabalho, é derivada do interesse crescente, do número de trabalhos na

PA/22, CNPDIA, jun/98, p.3

literatura para esse polieletrólito, e principalmente da diversificação de estudos nesta linha em que a Embrapa Instrumentação Agropecuária vem desenvolvendo.

O processo de sorção é dependente das características químicas da ATR, das propriedades da CHI e do meio em que se encontram (por exemplo, solo tipo de matéria orgânica, argilas, óxidos, pH etc.). Atualmente, é bem-aceito a necessidade do conhecimento detalhado do comportamento de herbicidas nas diferentes escalas, onde experimentos em campo até o nível molecular, conforme esquema representado na Figura 1.

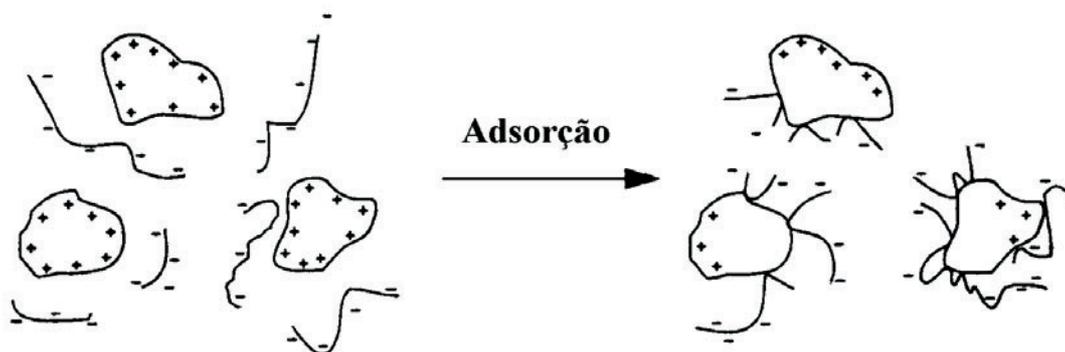


Figura 1. Esquema de adsorção para espécies carregadas.

Neste trabalho, procura-se compreender o mecanismo de sorção entre a ATR e a CHI para a retirada da primeira do meio. Além das dúvidas de como o processo ocorre: pontes de hidrogênio, transferência de carga, ligação de *van der Waals*, sorção hidrofóbica, entre outros, para uso prático é essencial conhecer o tempo e a proporção ideal de macromolécula-herbicida para que a interação seja completa e eficiente. Dados espectroscópicos mostram que a adsorção do herbicida ATR em ácido húmico e fúlvico ocorre via mecanismo ponte de hidrogênio (Vaz, 1994) e em outras *s*-triazinas o processo se desenvolve via transferência de carga (Senesi, 1982).

Tradicionalmente, o monitoramento de pesticidas é feito utilizando-se técnicas *Cromatográficas*, como a *Cromatografia Líquida*, *Gasosa*, e de *Camada Delgada*. Também se utilizam técnicas espectroscópicas, como *Massa*, *Infravermelho*, *Ultravioleta*, além de *Imuno-ensaios de Carbono* marcado ( $C^{14}$ ) analisado por *Cintilação Líquida*. Entretanto, apesar de essas técnicas serem precisas e muito sensíveis, são muito dispendiosas e exigem grande manipulação de amostras, dispensando longo tempo para o ensaio.

Os métodos eletroanalíticos são aqueles que envolvem a utilização da relação entre concentração de analitos e suas propriedades elétricas. Eles têm sido utilizados com frequência para a determinação de pesticidas em várias amostras. A principal vantagem desses métodos é a possibilidade de se determinar a concentração do pesticida diretamente na amostra, sem pré-tratamentos ou separações químicas, além de ser possível analisar materiais coloridos ou mesmo amostras contendo partículas sólidas dispersas (Skoog et al., 1996).

Esses métodos, dos quais se obtêm informações acerca do analito, podem ser descritos como sendo a resposta em corrente obtida quando se varia o potencial do eletrodo de trabalho; possuem uma aplicação muito ampla, tanto em análises qualitativas quanto quantitativas. Essas medidas são obtidas considerando-se a polarização de eletrodos, nos quais o eletrodo polarizado é o

PA/22, CNPDIA, jun/98, p.4

eletrodo de trabalho ou indicador. Quando se utiliza um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é conhecida por *Polarografia*.

Um dos avanços mais importantes nos métodos voltamétricos foi o emprego de uma rampa de pulso diferencial, a qual consiste na adição a uma rampa linear de um padrão de pulsos retangulares de amplitude constante de algumas dezenas de milivolts, que são repetidos com períodos usuais de 0,5 a 5 segundos. O método que utiliza esse tipo de rampa de potencial é denominado *Polarografia de Pulso Diferencial* (PPD), uma vez que a corrente obtida como sinal analítico é a diferença entre a corrente medida nos instantes que antecedem e nos instantes finais da duração do pulso.

Instrumentos comerciais que possibilitam o emprego dessa técnica, como é o caso do analisador polarográfico empregado no presente trabalho, aplica geralmente, pulsos de duração de cerca de 60 milissegundos e a corrente é amostrada no período de 17 milissegundos, que correspondem a um ciclo de tensão da rede de alimentação de 60 Hertz. Equipamentos que operam comandados digitalmente permitem o emprego de pulsos e a amostragem de corrente de duração variada. A amostragem da corrente ao final da aplicação do pulso de potencial e sua diferenciação com a corrente medida anteriormente ao pulso permite a discriminação praticamente total da corrente capacitiva, ampliando dezenas de vezes a sensibilidade do método quando comparado aos métodos de varredura linear. Essa técnica permite obter informações acerca do analito em concentrações de até partes por bilhão (Alves, 1990).

Uma metodologia para acompanhar o processo de sorção da ATR, com sua conseqüente remoção do meio, foi seguida com o uso da PPD. Este estudo tem o intuito de determinar a que proporção devem estar a CHI e a ATR para que o herbicida seja eliminado, pelo menos reduzido a níveis toleráveis, juntamente com o tempo em que esse processo de sorção tenha sido completado.

Para a realização dos experimentos uso-se uma célula eletroquímica polarográfica com um sistema de três eletrodos. O eletrodo de trabalho compreendia uma superfície de mercúrio suspensa (gotejante, tamanho médio) e o auxiliar era um fio de platina, enquanto o eletrodo de referência usado foi o de Ag/AgCl saturado. O HCl usado para o preparo das soluções (eletrólito de suporte) era de procedência *Merck* e a água deionizada, do sistema Milli-Q da *Millipore*. Os pHs das soluções foram ajustados em um peagômetro da *Analion* Modelo PM606F. As amostras estiveram sob agitação durante o transcorrer dos experimentos, em uma mesa agitadora da *Ética*. As medidas eletroquímicas foram obtidas usando-se um analisador polarográfico da *EG & G* da *PAR*, Modelo 303A, conectado a um computador *PC* provido do programa *M394* para envio e aquisição de dados. As amostras eram desaeradas sob atmosfera inerte de  $N_2$ , durante 15 minutos. Inicialmente foi feito um estudo para determinar como varia a eletroatividade da ATR para o processo de redução (na forma mono e biprotonada), com a variação do pH em uma superfície de mercúrio tendo como eletrólito de suporte o ácido clorídrico. As medidas foram obtidas aplicando-se uma varredura da rampa de potencial ( $E_{\text{inicial}} = 0,4 \text{ V}$  e  $E_{\text{final}} = -1,2 \text{ V}$ ), somados a ela pulsos periódicos de 50mV de altura (PPD) a várias soluções aquosas de ATR, ambas de concentrações iguais a  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  e acidificadas com HCl.

Na Figura 2 pode-se observar a presença de dois processos de redução para o herbicida. Os potenciais e as correntes dos processos são dependentes do pH da solução. Conforme a acidez aumenta, os picos de redução da ATR se tornam mais

PA/22, CNPDIA, jun/98, p.5

resolvidos, com o desaparecimento do ombro observado a pHs superiores a 3,0. A presença de dois picos nos polarogramas é atribuída à redução das formas mono e diprotonada da ATR, protonação que resulta da estadia do herbicida em meio ácido. As posições em que ocorrem essas protonações ainda são tema de controvérsia. Porém, como a monoprotoneação é mais favorecida (Vaz, 1994), acredita-se que o processo correspondente ao pico mais catódico a represente (maior corrente a pH 3,0), enquanto com uma diminuição do pH o pico menos catódico (diprotonação) se sobressai.

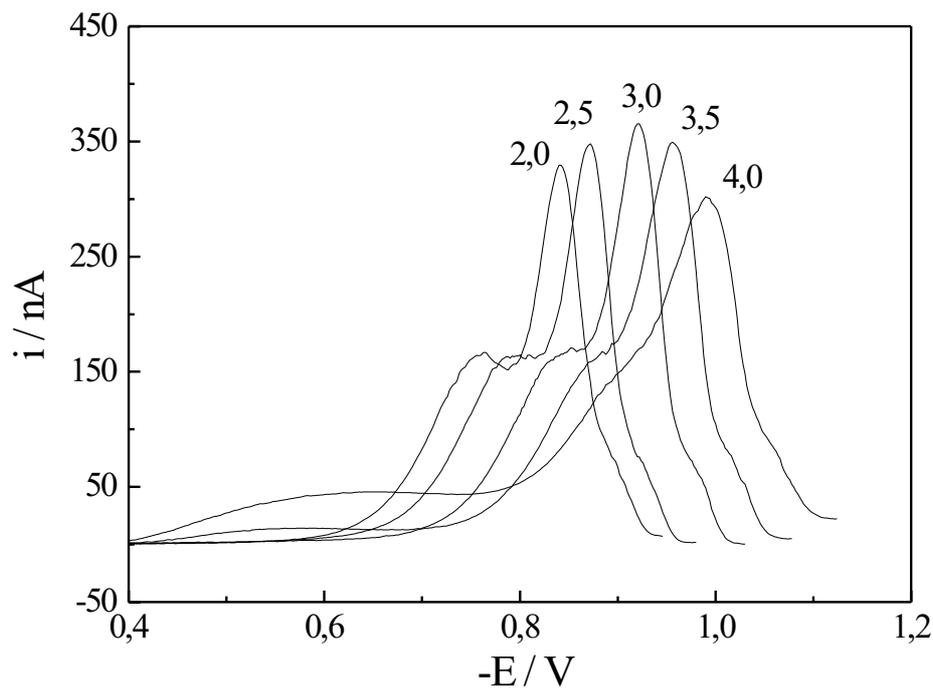


Figura 2. Polarogramas de pulso diferencial para soluções de atrazina pura  $2 \times 10^{-5}$  M para vários pHs.  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Seguidamente, também estão apresentadas curvas da corrente em função do potencial, provenientes do processo de remoção da ATR do meio (Figura 3). Após o contato do herbicida com o polieletrólito em meio aquoso sob agitação, com conseqüente remoção do primeiro, mediu-se a concentração do herbicida livre em solução (não-adsorvido). As soluções foram acidificadas a pH 3, conforme estudo anterior (Figura 2), pois a ATR a esta concentração hidrogenoiônica apresenta melhor resposta eletroquímica e segundo a literatura a CHI, nessa faixa de pH, está na forma iônica, ou seja, está mais receptível a uma possível aderência do herbicida.

Como se pode observar na Figura 3, inicialmente se fez uma verificação da eletroatividade do polieletrólito, o qual apresenta pequenas correntes faradaicas na faixa de potencial estudada (*curva a*). Com a adição do herbicida, o processo de redução da ATR, antes observado conforme Figura 2, apresentou-se bem-resolvido. Salienta-se que este estudo foi acompanhado em vários intervalos de tempo e foi observado que, com o decorrer do tempo, os sítios de aderência da CHI se saturaram, não havendo continuidade desse processo. No entanto, somente estão representadas as curvas para os tempos iguais a zero (*curva b*) e a 20 horas (*curva c*).

PA/22, CNPDIA, jun/98, p.6

Este estudo, realizado em várias amostras que variavam as relações polieletrólito-herbicida, teve como intuito a determinação de em qual concentração o processo de sorção se apresenta mais eficiente e o tempo que leva para que essa sorção se complete, saturando-se, assim, os sítios da CHI. As proporções de CHI-ATR foram: 1:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1, 30:1 e 70:1, em tempos que variavam de zero até 60 horas. Vale salientar que, os dados aqui mostrados (Figura 3) se referem apenas à relação 20:1 de CHI-ATR, pois a esta proporção observa-se uma "satisfatória eficiência" no processo de remoção da ATR do meio e a resposta eletroquímica se faz resolvida, enquanto para proporções maiores a presença da CHI torna inviável a obtenção de medidas, em função da grande corrente faradaica proveniente de processos sofridos pela macromolécula, mascarando, assim, o processo de redução da ATR.

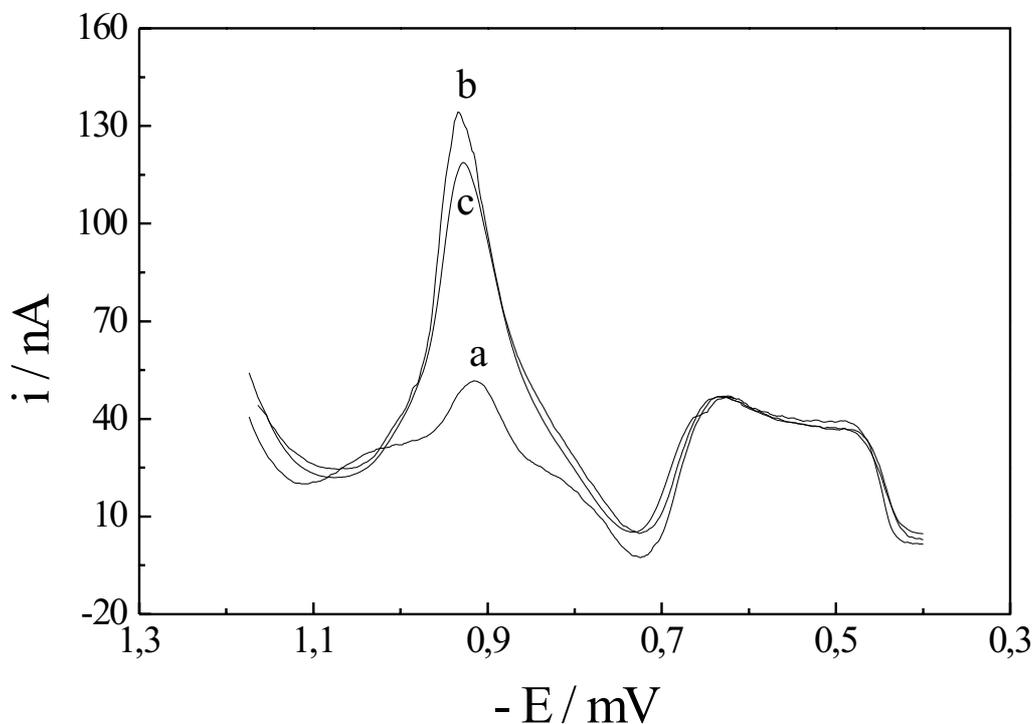


Figura 3. Polarogramas de pulso diferencial para soluções aquosas de Quitosana a 60ppm (a) e Quitosana 60ppm juntamente com Atrazina 3ppm para os tempos zero (b) e 20 horas (c). pHs 3,0 e  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com esses resultados ainda que preliminares, nota-se que a CHI é um agente ativo para a remoção da ATR do meio. Testes com o polieletrólito para a remoção do herbicida contaminante em escala de fluxo farão parte deste estudo.

O trabalho deverá também ser seguido com o uso das técnicas de *Ultravioleta* e de *Cromatografia* para fins comparativos com os dados iniciais aqui apresentados, e da técnica de *Infravermelho*, que deverá auxiliar na compreensão do mecanismo de sorção do herbicida ATR.

Uma segunda fase deste trabalho deverá seguir com a obtenção de isotermas para o processo de sorção da ATR, assim como a verificação mais precisa do pH em que ocorre a máxima interação CHI-ATR.

PA/22, CNPDIA, jun/98, p.7

#### Referências Bibliográficas

- ALVES, C.R. **Montagem e testes de aplicação de microeletrodos voltamétricos**. São Carlos: USP-IQSC, 1990. Monografia de Graduação.
- AVERBACH, B.L. **The structure of chitin and chitosan**. Cambridge: MIT, 1975 (MIT Sea Grant Program Report n° NITSG 75-17).
- McCATHY, R.A. **Encyclopedia of polymers science and engineering**. 2.ed. New York: Wiley Interscience Publication, 1985, p.340-441.
- SENESI, N.; TESTINI, C. Physico-chemistry investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v.28, p.129-146, 1982.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, H.J. **Fundamental of analytical chemistry**. 7. ed. New York: Sunders College Publishing, 1996.
- SUDER, B.J.; WIGHTMAN, B.C. Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. In: OHEWILL, R.M. et al. **Adsorption from solution**. New York: Academic Press, 1993.
- RATHKE, T.D.; HUDSON, S.M.. Review of chitin and chitosan as fiber and film formers. **Journal of Macromolecules Science. Part C**, v.34 n.3, p.375-437, 1994.
- VAZ, C.M.P. **Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e soluções de solos**. Piracicaba: USP-CENA, 1994. Tese Doutorado.
- YALPANI, Y. **Polysaccharides: synthesis, modifications and structure**. Amsterdam: Elsevier Science, 1988. Cap.1, p.1-7. (Studies in Organic Chemistry, 36).

#### Agradecimentos

Fundação de Apoio à Pesquisa de São Paulo (FAPESP) e Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos.