

Avaliação eletroquímica e degradação fotoquímica do pesticida Malathion

*Simone Stülp*¹

*Cristiano Pochmann da Silva*²

*Sandro Marmitt*²

Resumo

Realizou-se um estudo do comportamento eletroquímico do Malathion em meio aquoso utilizando a técnica de voltametria cíclica e potenciostática. A corrente de pico apresentou dependência linear com a concentração da espécie. Este resultado possibilita a aplicação desta metodologia eletroanalítica na detecção de Malathion em amostras ambientais. Os experimentos de fotodegradação com lâmpada de mercúrio foram eficientes na degradação das soluções de Malathion.

Palavras-chave: Fotodegradação. Pesticidas. Eletroquímica.

Abstract

The detection of the Malathion pesticide in aqueous solution was performed using cyclic voltammetry and potentiostatic technique. In this system a linear relationship between peak current and the analyte concentration (Malathion) was observed. This result is adequate for analyzing contamination due to Malathion. The photochemical treatment showed a concentration reduction in the pesticide solution.

Keywords: Photodegradation. Malathion. Electrochemistry.

1 Introdução

A utilização de pesticidas constitui um problema ambiental devido à toxicidade destes produtos (ANDRADE, 1990). Além disso, a possibilidade de contaminação de alimentos deve ser rigorosamente analisada e controlada, pois é um problema de saúde pública (OLIVEIRA *et al.*, 1995).

Dentre os pesticidas de elevada toxicidade (CAVALIERE *et al.* 1996), pode-se citar os organofosforados (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006), grupo a que pertence o Malathion (figura 1). Os pesticidas organofosforados,

dentre eles o Malathion, possuem em sua estrutura um átomo central de fósforo pentavalente ligado a átomos de oxigênio e enxofre. Estes pesticidas possuem efeito tóxico agudo para seres humanos e outros mamíferos, sua ação tóxica deve-se à interação com o organismo de modo a inibir as colinesterases, essenciais para a transmissão de impulsos nervosos (BAIRD, 2000).

Tradicionalmente, a técnica utilizada na detecção e quantificação de pesticidas é a cromatografia gasosa (CG) (ROCHA *et al.*, 1998). Porém, devido ao seu alto custo, são desejáveis pesquisas que possam trazer subsídios

¹ Professora Doutora do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento do Centro Universitário Univates, Lajeado. E-mail: stulp@univates.br

² Acadêmicos do curso de Química Industrial no Centro Universitário Univates, Lajeado, e bolsistas de Iniciação Científica. E-mail: cristiano_pochmann@yahoo.com.br; sandromarmitt@yahoo.com.br

para indicar novas técnicas capazes de detectar e/ou quantificar a presença de pesticidas em águas, solos ou alimentos.

A análise eletroquímica, bem como a química eletroanalítica, vem sendo utilizada na detecção de inúmeras substâncias (FREIRE; PESSOA; KUBOTA, 2003). Trabalhos são descritos na literatura acerca da determinação de contaminantes presentes na água (MASSAROPI; MACHADO; AVACA, 2003), no solo (SANTOS; ABATE; MASINI, 2006; CASTANHO; MACHADO, 2003), e em alimentos (GALLI *et al.*, 2006). Estas determinações experimentais podem ocorrer com a utilização de células eletroquímicas convencionais (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência) (PEDROSA; CODONOTO; AVACA, 2003) ou ainda com a utilização do eletrodo gotejante de mercúrio (SANTOS; ABATE; MASINI, 2006; CASTANHO; MACHADO, 2003; MASSAROPI; MACHADO; AVACA, 2003).

Uma das técnicas eletroquímicas que pode ser utilizada nestas determinações é a voltametria cíclica (NOEL e VASU 1990), que consiste em variar linearmente o potencial aplicado em uma célula eletroquímica e registrar a densidade de corrente (corrente por unidade de área) resultante. A avaliação do comportamento da solução eletrolítica (eletrólito e analito a ser analisado) é feita pela análise dos picos de corrente presentes no intervalo de varredura de potenciais frente ao eletrodo de trabalho utilizado. Esses picos de corrente são associados às reações eletroquímicas de oxidação e redução do sistema. Cabe destacar que a técnica de voltametria cíclica, não é, por si só, uma técnica quantitativa, podendo ser classificada como uma técnica qualitativa. Porém, devido ao seu custo de análise, a investigação de possibilidades de determinação por voltametria cíclica de pesticidas em soluções aquosas é de extrema relevância.

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesta área com o objetivo de propor alternativas de identificação de pesticidas (CABRAL *et al.*, 2003; PEDROSA; CODONOTO; AVACA, 2003; BRUGNERA, SANTOS e ZANONI, 2006).

Por outro lado, devido à toxicidade dos pesticidas organofosforados, como o Malathion, é desejável que, além da sua detecção, sejam desenvolvidos métodos eficientes de degradação desses pesticidas.

Uma das diversas possibilidades de degradação consiste na aplicação de tecnologias capazes de oxidar espécies orgânicas, denominadas Processos Oxidativos Avançados (POAs, por brevidade). Esses processos baseiam-se na oxidação de compostos orgânicos por intermédio da formação de espécies altamente oxidantes como, por exemplo, o radical hidroxila (OH^*) (NOGUEIRA; VILLA, 2005; SANTOS; REZENDE, 2002; SILVA *et al.* 2008).

O presente trabalho tem por objetivo realizar a avaliação da possibilidade de detecção do pesticida Malathion (figura 1) por voltametria cíclica, bem como realizar ensaios de fotodegradação a fim de remediar o passivo ambiental de resíduos provenientes desses compostos tóxicos.

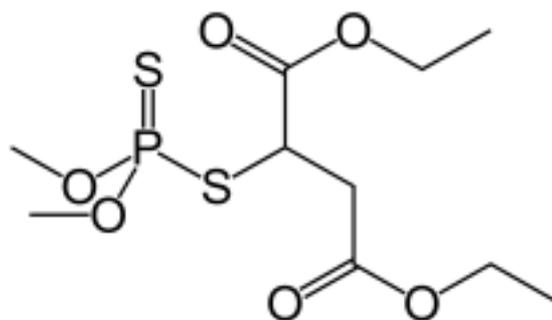


Figura 1 – Fórmula estrutural do Malathion

2 Procedimento experimental

2.1 Análises eletroquímicas

As análises de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato MQPG – 01 da Microquímica acoplado a um microcomputador. A célula eletroquímica utilizada foi uma célula convencional de um compartimento, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de platina de área $0,385 \text{ cm}^2$, o contra-eletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência, utilizou-se o Ag/AgCl .

O pesticida utilizado foi comercial (Malatol), sem prévia purificação, e o eletrólito suporte foi Na_2SO_4 0,1M. As soluções foram preparadas com água deionizada, nas seguintes concentrações: 25, 75, 175 e 200 mg.L^{-1} em Na_2SO_4 0,1M. Todos os experimentos foram realizados em triplicata (RIBANI *et al.*, 2004). A velocidade de varredura utilizada nos experimentos de voltametria cíclica foi de 50 mV s^{-1} .

Após os ensaios de voltametria cíclica, foram realizados ensaios potenciostáticos de aplicação de potencial constante (1,16V) em diferentes concentrações de pesticida (50, 100, 150 e 200 mg.L^{-1}), com o intuito de construção de uma curva de calibração para este sistema. O experimento foi realizado com o auxílio de uma fonte de tensão CIDEPE EQ030 e para a medição da corrente utilizou-se um Multímetro Digital Metex M-4650B.

Neste experimento, foi utilizado como eletrodo de trabalho uma placa de platina (área 3,7 cm^2) e, como contra-eletrodo, um fio de Pt.

2.2. Ensaios de fotodegradação de pesticidas

Para a degradação dos compostos, montou-se um reator de fotodegradação desenvolvido pelo Núcleo de Eletroquímica e Materiais Poliméricos – NEMP da Univates (STÜLP; SILVA; MARMITT, 2005; SILVA *et al.*, 2008), consistindo em uma caixa de dimensões 50 x 40 x 20 cm (figura 2).

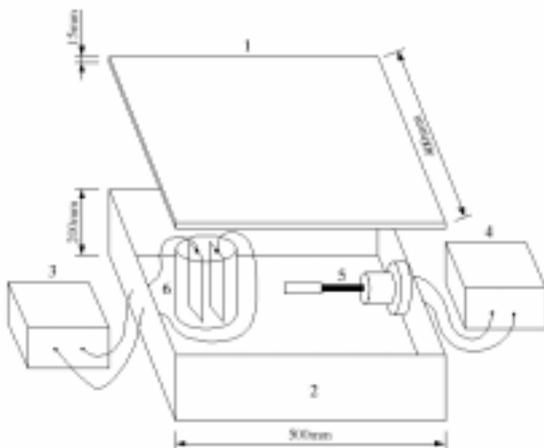


Figura 2 – Esquema do reator para fotodegradação

Na figura 2, tem-se o esquema do reator, sendo:

- 1 A tampa do reator;
- 2 O reator;
- 3 e 4 A fonte de alimentação;
- 5 O filamento da lâmpada de mercúrio 125 W;
- 6 A célula de degradação.

Utilizou-se uma célula de quartzo para a aplicação da radiação UV e, como fonte desta radiação, um filamento de lâmpada de vapor de Hg – OSRAM de 125W. Soluções contendo 100 mg.L^{-1} do pesticida foram irradiadas por 30 minutos e, posteriormente, analisadas eletroquimicamente (potenciostaticamente).

3 Resultados e discussões

3.1 Análise eletroquímica – voltametria cíclica

Inicialmente, foram realizados os ensaios de caracterização eletroquímica, por meio da utilização da técnica de voltametria cíclica, nas diferentes concentrações de pesticida, ou seja, 25, 75, 175 e 200 $\text{mg.L}^{-1}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1M. Todos os voltamogramas apresentam comportamento semelhante para a mesma velocidade de varredura (figuras 3 e 4). Todos os potenciais medidos são em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.

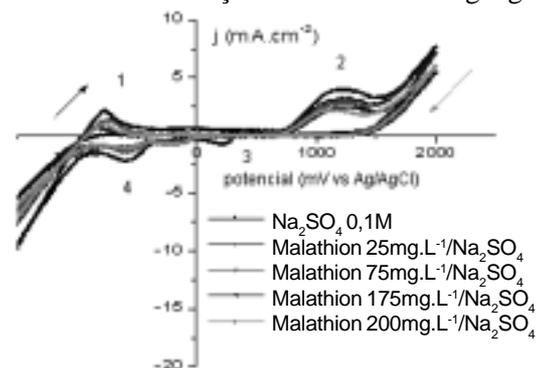


Figura 3 – Voltamograma cíclico de soluções de Malathion sobre platina $v=50\text{mV.s}^{-1}$

Avaliando-se a figura 3, verifica-se que, em regiões de baixos valores de potencial, ocorre o desprendimento de hidrogênio por redução do próton.

Neste voltamograma há quatro picos (anódicos e catódicos) presentes no sistema

platina/ Na_2SO_4 /malathion. Os picos 1 e 4 podem ocorrer devido ao comportamento da platina frente ao hidrogênio presente no sistema, envolvendo processos superficiais de adsorção (SANTOS; TREMILOSI FILHO, 2001). O pico 3 é relativo ao íon sulfato presente na solução (SANTOS *et al.*, 2001). Verifica-se a presença deste pico somente no branco, ou seja, no voltamograma cíclico do Na_2SO_4 sobre substrato metálico de platina. Já o pico 2, o de maior carga neste voltamograma, é o somatório do eletrólito (Na_2SO_4), do analito (malathion) e dos efeitos do substrato (platina).

Em regiões de altos valores de potencial (acima de 1,2 V), verifica-se a formação de oxigênio através da oxidação da água, resultando em rápido acréscimo dos valores de corrente.

Na figura 4, tem-se a ampliação do pico de corrente em regiões próximas a 1,2 V (pico anódico 2), referente ao sistema platina/ Na_2SO_4 /malathion.

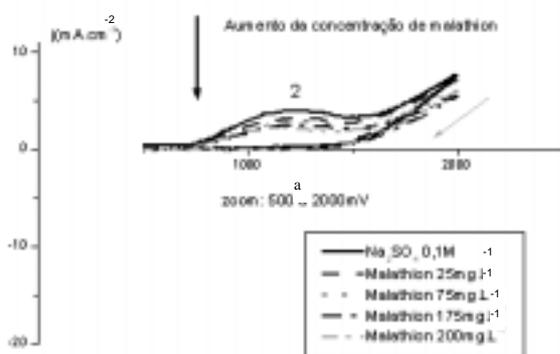


Figura 4 – Ampliação do pico de oxidação do sistema Platina/ Na_2SO_4 /Malathion

A partir dos experimentos (figuras 3 e 4), verificou-se que há uma inibição contínua do pico de oxidação da solução de Na_2SO_4 0,1 M pela adição de Malathion, ou seja, a adição do pesticida à solução de sulfato de sódio inibe a interação entre Na_2SO_4 /Platina, representado pelo comportamento eletroquímico apresentado nos experimentos de voltametria cíclica (pico anódico 2). Um dos processos que pode estar ocorrendo é a adsorção da molécula orgânica no substrato metálico (inibição), devido ao fato de possuir pares de elétrons não-ligantes

em sua estrutura pela presença de enxofre nesta molécula (REINA *et al.*, 2002).

3.2 Análise eletroquímica – técnica potenciostática

A partir desses ensaios, plotou-se um gráfico da densidade de corrente (j) em função da concentração do pesticida no potencial de 1,16 V, conforme está representado na figura 5.

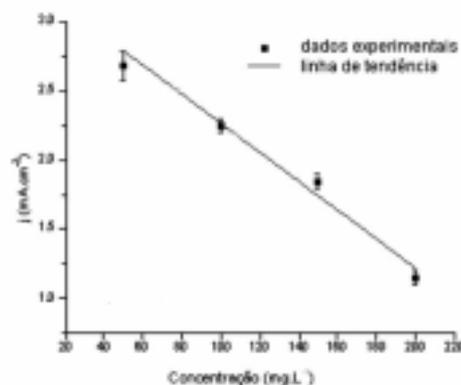


Figura 5 – Gráfico da densidade de corrente (j) vs. concentração

Observando a figura 5, nota-se que há um comportamento linear, representado pela equação da reta $y = -0,0105x + 3,31667$ e coeficiente de correlação $R = 0,96436$, no decaimento da densidade de corrente (j) das soluções com diferentes concentrações de pesticida, indicando a possibilidade de detecção do Malathion através da técnica de voltametria cíclica e/ou técnica potenciostática, sendo uma possibilidade semi-quantitativa de detecção de amostras de Malathion. Cabe destacar que, em amostras contendo matrizes complexas, é necessária a realização de abertura da amostra para que não ocorram interferências na análise eletroquímica, já que outros compostos podem ter suas reações eletroquímicas nesta mesma faixa de potenciais (janela eletroquímica).

3.3 Fotodegradação de pesticidas

Após a etapa de avaliação eletroquímica, foram realizados ensaios de fotodegradação do pesticida Malathion. Foram medidas as correntes da solução antes e após a aplicação de radiação UV na solução.

Através da análise dos resultados, observou-se que há uma degradação do pesticida, pois as densidades de corrente inicial e após 30 minutos foram, respectivamente, 1,80 e 2,43 mA.cm⁻², indicando um aumento da corrente (densidade de corrente), representando uma diminuição da concentração devido à ação da radiação UV. Este fato indica que é possível utilizar esta técnica para degradar Malathion, sendo um aspecto positivo em termos ambientais. A fotodegradação poderia ser utilizada no tratamento de corpos d'água contaminados com pesticidas organofosforados, ou mesmo em empresas produtoras de pesticidas, no tratamento de seus efluentes, com o objetivo de reuso da água, sendo portanto uma possibilidade de tecnologia limpa a ser aplicada em sistemas industriais.

4 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, verifica-se a possibilidade de determinação do Malathion, em meio aquoso, através da técnica de voltametria cíclica e da técnica potenciostática, em diferentes concentrações.

Além disso, os ensaios de fotodegradação demonstraram ser possível investigar a degradação de pesticidas com incidência de radiação UV, sendo necessário avaliar a toxicidade final da solução tratada.

Referências

- ANDRADE, C. F. S. Avaliação da sensibilidade de adultos de *Culex quinquefasciatus* Say a inseticidas químicos de contato, **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 24, p. 259-264, 1990.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2. ed., Freeman, Houndmills, 2000.
- BRUGNERA, M.F.; SANTOS, D.P.; ZANONI, M.V.B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira. **Eclética Química**, São Paulo, v. 31, p. 63-68, 2006.
- CABRAL, M.F. *et al.* Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, São Paulo, v. 28, p. 41-47, 2003.
- CASTANHO, G..M.; VAZ, C.M.; MACHADO, S.A.S. Electroanalytical procedure for the determination of methylparathion in soil suspensions and its application for sorption studies with brazilian soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro v. 14, p. 594-600, 2003.
- CAVALIERE, M. J. *et al.* Miotoxicidade por organofosforados. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 30, p. 267-272, 1996.
- FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, 2003.
- GALLI, A. *et al.* Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, p. 105-112, 2006.
- MASSAROPI, M.R.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of the herbicide picloram in natural waters by square wave voltammetry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 113-119, 2003.
- NOEL, M.; VASU, K. I. **Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry**. London: Aspect Publications Ltd, 702 p., 1990.
- NOGUEIRA, R. F. P.; VILLA, R. D. Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com p,p'DDT. **Eclética Química**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 69-75, 2005.
- OLIVEIRA, R. M. *et al.* Contaminação por hexaclorociclohexanos em área urbana da região Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 29, n. 3, 1995.
- PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A.; Determinação Voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, p. 844-849, 2003.

- REINA, L. C. B. *et al.* Interação de compostos organossulfurados derivados do alho com o citocromo-c: um estudo eletroquímico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 5-9, 2002.
- RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 771-780, 2004.
- ROCHA, E. C. *et al.* Modificação de um micro-extrator de vidro para pré-enriquecimento de traços de pesticidas organoclorados de água para análise por cromatografia gasosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, 1998.
- RODRÍGUEZ, V. *et al.* Aspectos toxicológicos e químicos da Anatoxina-a e seus análogos. **Química Nova**, São Paulo v. 29, p. 1365-1371, 2006.
- SANTOS, F. F.; REZENDE, M. O. O. Influência do meio reacional no comportamento fotoquímico do inseticida paration etílico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 53-58, 2002.
- SANTOS, L.B.O.; ABATE, G.; MASINI, J.C. Developing a continuous flow-square wave voltammetry method for determination of atrazine in soil solutions using the hanging mercury drop electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, p. 36-42, 2006.
- SANTOS, M. C. *et al.* Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes ânions co-adsorvidos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 465-472, 2001.
- SANTOS, V. P.; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) E Pt(110). **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 856-863, 2001.
- SILVA, C.P. *et al.* Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 13, p. 73-77, 2008.
- STÜLP, S.; SILVA, C. P.; MARMITT, S. O uso de técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes de indústria alimentícia: uma ferramenta para a gestão ambiental. **Estudo & Debate**, Lajeado, v. 12, p. 109-123, 2005.