

DETERMINAÇÃO DO pKa DA TRIFLURALINA VIA ELETROQUÍMICA

Acácia Maria dos Santos Melo (PG)^{1,2}, Maria Aline B. Fidelis de Moura (PG)², Antonio Albuquerque de Souza (PG)², Francine Santos de Paula (PG)², Fabiane Caxico de Abreu (PQ)³, Marília O. Fonseca Goulart (PQ)². acaciam@ufs.br

¹Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE ² Universidade Federal de Alagoas, Tabuleiro dos Martins, Maceió, Al. ³Universidade Federal Rural de Pernambuco, Dois Irmãos, Recife,

Palavras Chave: trifluralina, VPD, pKa.

Introdução

Há um constante aumento na utilização de herbicidas, inseticidas e fungicidas na agricultura brasileira e mundial, apesar das controvérsias sobre seu uso para essas aplicações [1]. O composto a,a,a-trifluoro-2,4-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina, trifluralina (TRF), na forma de sal, é um herbicida indicado para aplicação em pré-emergência das plantas infectadas nas culturas de algodão, arroz, cana de açúcar, feijão, milho e soja. Esse herbicida pertence ao grupo das dinitroanilinas. Encontra-se disponível comercialmente na forma de uma emulsão concentrada, com baixa solubilidade em água.

Os métodos mais utilizados para analisar a TRF são os cromatográficos, que são precisos, sensíveis e seletivos, porém exigem um preparo prévio das amostra e são relativamente caros. As técnicas eletroquímicas são utilizadas para estudar o mecanismo de redução dos grupos nitro e propor metodologias para a determinação quantitativa de nitropesticidas [2-4]. O objetivo desse trabalho foi estudar a variação do potencial de redução da TRF com o pH para determinação de seu pKa, uma vez que esse parâmetro físico-químico é importante em termos de biodisponibilidade, biodegradação, no solo e em outros ambientes.

Resultados e Discussão

Para o estudo da variação do potencial de redução da TRF com o pH, utilizou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) que foi realizada com um sistema de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo, platina e Ag/AgCl,Cl⁻ (0,1 mol L⁻¹), como trabalho, auxiliar e referência, respectivamente. O eletrólito de suporte utilizado foi tampão/etanol (1:1). Foram feitos experimentos em 14 diferentes valores de pH, variando entre 1,20 e 12,75 e mantendo-se a concentração da TRF constante (c = 1 x 10⁻³ mol L⁻¹). Obteve-se um gráfico da variação do potencial catódico (?E_{pc}) versus pH, com um comportamento não linear e mecanismo complexo (figura 1). A análise da variação de corrente (I_{pc}) com o pH evidenciou uma ampla variação da corrente em pH ácido. A corrente diminuiu expressivamente até pH próximo de 3,5, tornando-se constante no intervalo

entre 6,0 - 7,0. Em valores de pH mais elevados, observou-se alterações das correntes de redução para menores intensidades. Em termos de potencial de redução, há o deslocamento do potencial para valores mais negativos, à medida que o pH aumenta. Na faixa de pH (1,2 - 5,4) obteve-se uma reta com inclinação de 34 mV/unidade de pH. Entre a faixa de pH (6 - 9) apresentou uma reta com inclinação 16 mV/unidade de pH. A partir de pH 9, E_{pc} permanece constante. A intersecção entre as duas retas correspondeu ao pKa, com valor de 5,26, relativo à dissociação do sal de amônio aromático.

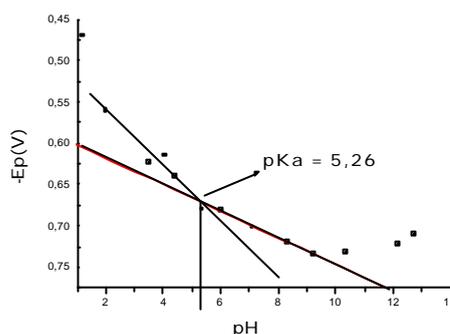


Figura 1: (a) Gráfico da variação de EpIc, obtido por VPD, com o pH, com valor de pKa da TRF. Amplitude de pulso: 50mV, ? = 2mVs⁻¹.

Conclusões

A TRF apresentou um comportamento de redução não linear, em função do pH, com a deslocamento do potencial catódico (?E_{pc}) para valores mais negativos. A análise da corrente de redução (I_{pc}) com o pH evidenciou uma ampla variação de corrente. O pKa encontrado foi de 5,26.

Agradecimentos

CNPq, CAPES/PQI, FAPEAL, BNB.

¹ Futino, A. M., Silveira, J. M. J. F. "A indústria de defensivos agrícolas no Brasil" Agricultura em S. Paulo, v.38, p.1-43, 1991

²Southwick M. Willis G. H, Dasgupta, Keszthel, YI C. P. " The polarographic reduction of some dinitroiline herbicides " Anal. Chim. Acta 82 (1); 29-35, 1976.

³Kotoucek M, Opravilova M. " Voltametric behaviour of some nitro pesticides at the mercury drop electrode", Anal. Chim. Acta. 329, 73-81, 1996. ⁴Radi A., Intern. J. Environ. Anal. Chemistry 76(1), 61-68, 2000.