

# INFLUÊNCIA DO BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO NA DEGRADAÇÃO DO ENDOSULFAN EM SOLOS<sup>1</sup>

EDVANI CURTI MUNIZ<sup>2</sup> e DANIL AGAR ROCHA RUBIO<sup>3</sup>

**RESUMO** - Foi estudada a influência do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) na degradação do pesticida Endosulfan em solos. O pesticida foi aplicado ao solo juntamente com diferentes concentrações de CTABr. Periodicamente, após a aplicação, amostras de solos foram colhidas e analisadas por cromatografia em fase gasosa. Verificou-se que a concentração do pesticida aplicado na ausência do CTABr, após 60 dias da aplicação, é o dobro da concentração do mesmo pesticida na presença de CTABr, o que indica que o detergente causa um aumento na degradabilidade do Endosulfan nas condições estudadas. O tempo de meia-vida do pesticida é cerca de 138 dias em solos sem detergente e 56 dias em solos que receberam aplicação do CTABr.

Termos para indexação: catálise de pesticidas em solos, CTABr na degradação de pesticidas.

## INFLUENCE OF CETILTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE IN DEGRADATION OF ENDOSULFAN IN SOIL

**ABSTRACT** - The degradation of the Endosulfan in soil was studied, in presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTABr). After application of the pesticide in the soil, samples were collected periodically and analysed by Gas Chromatography. It was verified that 60 days after application, its concentration in presence of the CTABr is half of that encountered in the absence of the surfactant, showing that the CTABr increases the rate of degradation of Endosulfan in soils. The half-life time of pesticide in soil with surfactant is 56 days and in soil without surfactant, 138 days. It was also verified that the concentration of CTABr have not great influence in the velocity of degradation of Endosulfan, i.e., the concentration of pesticide is nearly the same in the range of CTABr studied.

Index terms: degradation of pesticide in soil, CTABr in degradation of pesticide.

## INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas organoclorados no controle de pragas iniciou-se após a segunda guerra mundial, isto é, nos anos 40, tendo seu auge, segundo Leite (1980), entre os anos 60 e meados da década de 70. Após este período, já se verificando os males provocados por aqueles produtos, como previsto por Furtick (1970), houve

uma preocupação, principalmente nos países desenvolvidos, em substituí-los por organofosforados, carbamatos e outros praguicidas, de igual ou melhor eficiência, porém com menor persistência no meio ambiente.

A tendência atual na área de controle de pragas, segundo Elliott (1989) e Watkinson (1989), é a utilização de uma nova classe de compostos chamados de piretróides, que possuem um poder inseticida notavelmente maior que os convencionais. Isto se deve a uma grande intensidade residual, por um período curto (cerca de 60 dias), após o que, são rapidamente degradados, o que é uma vantagem.

Os piretróides atualmente disponíveis possibilitam o combate de insetos que geralmente são inimigos naturais dos ácaros. Para evitar a proli-

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 21 de setembro de 1992.

<sup>2</sup> Lic. em Química, M.Sc. em Ciência dos Materiais., Prof.-Assist., Dep. de Química, Univ. Estadual de Maringá, Caixa Postal 331, CEP 87020 Maringá, PR.

<sup>3</sup> Enga. - Química, Mestre em Química, Profa. - Adjunta, Dep. de Química, Univ. Estadual de Maringá, CEP 87020 Maringá, PR.

feração destes últimos, Nair & Abraham (1986) têm sugerido a utilização de piretróides juntamente com um acaricida, por exemplo, o Endosulfan, de nome científico 1,2,3,4,7,7-hexaclorobicyclo-(2,2,1) hepteno-2,5,6-bis (metileno)-sulfito. Vários trabalhos envolvendo este tipo de controle têm sido publicados, enfatizando a eficiência do Endosulfan nesta aplicação. Um problema que surge é que sendo o Endosulfan um pesticida organoclorado de persistência média no meio ambiente, segundo Midio (1974), este pode se tornar um vetor de contaminação ambiental, por acúmulo após muitas aplicações. Neste caso, tal problema poderia ser evitado se aumentada a sua velocidade de degradação.

Foi verificado, por Rubio & Muniz (1988), através de experimentos cinéticos realizados em condições de laboratório, que a hidrólise alcalina do Endosulfan pode ter sua velocidade aumentada por detergentes da família do cetiltrimetilamônio (CTABr, CTAF, CTAOH e CTAf).

O escopo do presente trabalho é o estudo da influência do brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) na degradação do Endosulfan em solos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Aplicação do pesticida

Os estudos foram realizados em solo do tipo Latosolo Vermelho-Escuro, da Fazenda Experimental da Universidade Estadual de Maringá (UEM), localizada no distrito de Iguatemi, município de Maringá, PR. O pH do solo é de 4,6 (em CaCl<sub>2</sub>). Em uma área de, aproximadamente, 20 m<sup>2</sup> deste solo, aplicou-se o produto Thiodoan® (Hoechst comercial; princípios ativos são Endosulfan I e II), na proporção de 0,5 ml do produto dissolvido em 500 ml de água para cada m<sup>2</sup> de área de solo. Juntamente com o produto foi adicionado CTABr nas seguintes concentrações: 0; 0,1; 0,01; e 0,001M. O produto foi aplicado na superfície do solo, utilizando um pulverizador costal.

### Coleta das amostras

Antes da aplicação descrita no item anterior, foram coletadas amostras de solo em profundidades variadas (0, 5 e 15 cm), em diversos pontos do local. Periodicamente (1, 10, 20, 30, 40, 55 e 64 dias), após a aplicação foram coletadas amostras de solos nas profundidades descritas, referentes a cada concentração de CTABr. Cada amostra consistiu de três subamostras colhidas em profundidades e locais diversos.

As amostras foram condicionadas em sacos de papel e analisadas imediatamente após a coleta.

### Análises

Foi determinado o teor de umidade nas amostras; após, foram homogeneizadas e submetidas a extração com acetona: hexano (4:96 em volume, 50 ml/g de amostra), conforme descrito no manual da Environmental Protection Agency (1980). Sempre foram utilizados solventes de pureza cromatográfica (bidestilados) e vidrarias livres de impurezas detectáveis (por lavagem em extran alcalino), conforme manual do Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (1976). As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa.

O aparelho utilizado para as análises dos extratos concentrados foi o cromatógrafo gasoso CG 35370, equipado com detector de captura de elétrons, com fonte radioativa de trítio. Este aparelho foi interfaciado com um computador PC XT 2002, para o cálculo da área dos picos dos cromatogramas. Foi utilizada uma coluna de vidro, de 190 cm de comprimento (espiral) e 0,3 cm de diâmetro, preenchida com QF-1 2% + OV-17 2%, em Chr. W. Sil. como fase estacionária. As condições de trabalho foram as seguintes: temperatura da coluna: 195°C, temperatura do vaporizador: 210°C, temperatura do detector: 210°C, Fluxo de nitrogênio: 30 ml/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cinética de degradação do pesticida foi avaliada pela variação da concentração do Endosulfan I com o tempo. Foram obtidos cromatogramas de 28 amostras (sendo sete períodos de tempo e quatro níveis de CTABr). Nos cromatogramas das amostras colhidas antes da aplicação do pesticida, isto é, amostras *in natura*, não foi detectado Endosulfan, sendo, portanto, um padrão eficiente. Nos demais cromatogramas, além de outros picos, sempre foi registrado o pico referente ao Endosulfan I (isômero do Endosulfan), que nestas condições possui um tempo de retenção de 8,31 min, identificado por comparação com padrão da EPA, submetida às mesmas condições de análise.

Nos cromatogramas das amostras colhidas após 40 dias da aplicação, verifica-se um aumento do número de picos, tanto na presença quanto na ausência do CTABr, devido a resíduos que possuem tempo de retenção diferente. O pico com tempo de retenção 5,13 min teve sua área incrementada proporcionalmente com o intervalo de tempo entre aplicação e coleta. A Fig. 1 apresenta a variação da concentração do Endosulfan I com o

tempo, para as diversas concentrações de CTABr. As concentrações apresentadas na Fig. 1 representam médias de três análises cromatográficas. O desvio indicado foi o maior desvio obtido para todas as amostras analisadas e foi calculado pelo teste t de Student. O efeito da presença do CTABr é visivelmente maior que o desvio obtido. Há um decréscimo na concentração do Endosulfan I em função do tempo. Tal variação é mais acentuada na presença de CTABr. Após cerca de 60 dias da aplicação, a concentração do pesticida no solo tratado com o detergente é metade da concentração encontrada na região que não tratada com o detergente. A presença de CTABr, mesmo em baixas concentrações, aumenta a degradabilidade do Endosulfan. Aumentando-se 100 vezes a concentração de CTABr o efeito do detergente na velocidade de degradação parece não ser significativo, quando comparado com CTABr 0,001 M. Isto sugere a existência de um regime de saturação do detergente em relação à degradação do pesticida, em concentrações maiores de CTABr.

A degradação do Endosulfan em solos segue modelo cinético de primeira ordem, o que está coerente com o relatado pela literatura, por exemplo por Gustafson & Holden (1990). O tempo de meia-vida do Endosulfan, calculado através de regressão linear da concentração do pesticida em função do tempo, é de, aproximadamente, 138 dias no solo em CTABr e 56 dias no solo contendo CTABr, o que representa um decréscimo de 60%. Verifica-se que a quantidade de detergente também não afeta o tempo de meia-vida. A diferença em relação à várias concentrações de CTABr é menor que 2%.

Rao & Murty (1982), Nath et al. (1985) e Martens (1977) indicaram que o Endosulfan, ao se degradar, pode originar vários produtos, dependendo das condições locais. Tal degradação pode ocorrer tanto em meio ácido quanto em alcalino. Dependendo do pH, podem-se obter produtos mais oxidados ou reduzidos. Isto pode ter contribuído a obter, neste trabalho, uma razoável quantidade de produtos diferentes, conforme pode ser verificado na Fig. 2. Nesta figura, são apresentados cromatogramas de amostras de solo colhidas na área isenta de CTABr. "2.a" refere-se ao cromatograma da amostra *in natura*; "2.b", ao da amostra colhida um dia após a aplicação, e "2.c", a 64 dias.

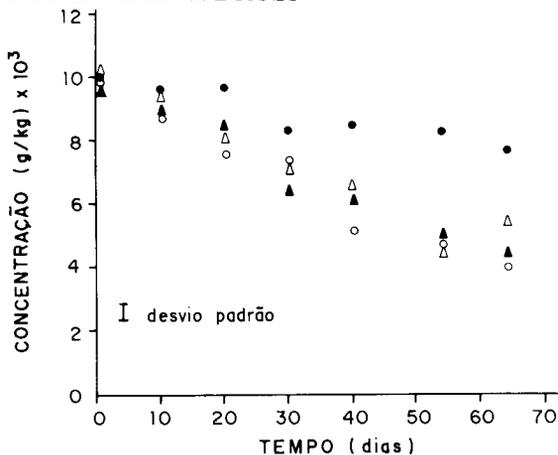


FIG. 1. Concentração de endosulfan I no solo versus tempo. • ausência de CTABr; Δ CTABr 0,1M; ◊ CTABr 0,01M; ◻ CTABr 0,001M. (as concentrações de CTABr referem-se às da data da aplicação, isto é, tempo zero).

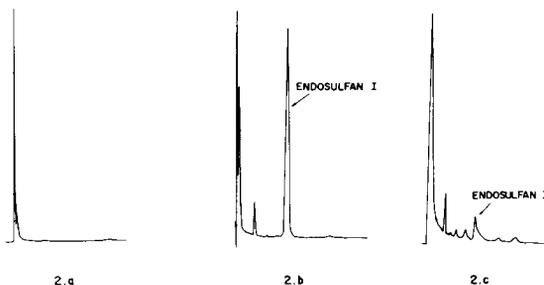


FIG. 2. Cromatogramas obtidos de amostras de solo colhidas na área isenta de CTABr. 2.a - refere-se a amostra *in natura*; 2.b - a amostra colhida 1 dia após a aplicação; 2.c - a amostra colhida 64 dias após a aplicação.

### CONCLUSÕES

1. A velocidade de degradação do Endosulfan no solo pode ser aumentada pela edição de pequenas quantidades de CTABr.
2. O tempo de meia-vida do Endosulfan em solos tratados com CTABr é 40% ao verificado sem tal tratamento.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Universitária Estadual de Maringá (FUEM) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINESP), que, através de convênio entre si, financiaram este trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ELLIOTT, M., The Pyrethroids: early discovery, recent advances and future. *Pesticide Science*, v.27, n.4, p.337-360, 1989.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Manual of analytical methods for the analysis of pesticides in human and environmental samples.** Cincinnati, 1980.
- FURTICK, W.R.; Insecticides in food production. In: METCALF, R.L.; McKELVEY JUNIOR, J.J. (Eds.). **The future for insecticides: needs and perspectives.** New York: John Wiley & Sons, 1970.
- GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS. **Manual de análise de resíduos de pesticidas.** São Paulo: USP, 1976.
- GUSTAFSON, D.I.; HOLDEN, L.R.; Nonlinear Pesticide Dissipation in Soil: a new model on spatial variability. *Environmental Science and Technology*, v.24, n.7, p.1032-1038, 1990.
- LEITE, C. de M. **Identificação de inseticidas organofosforados pela técnica de inibição enzimática/cromatografia sobre camada delgada.** São Paulo: USP, 1980. 89p. Tese de Mestrado.
- MARTENS, R. Degradation of Endosulfan-8,9-<sup>14</sup>C in soil under different conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.17, n.4, p.438-446, 1977.
- MIDIO, A.F. **Aspectos da análise toxicológica de inseticidas em material biológico.** São Paulo: USP, 1974. 124p. Tese de Mestrado.
- NAIR, G.M.; ABRAHAM, C.S. Relative efficiency of some of the common insecticides and their joint formulations with carbaryl against the tea mosquito bug (*Helopetis antonii*, Signoret) infesting cashew trees. *Agricultural Research Journal of Kerala*, v.22, n.2, p.118-123, 1986.
- NATH, A.; SHARMA, D.C.; SHARMA, I.D. Pharmacodynamics of Endosulfan in the Indian honeybee *Apis cerana indica* F. *Experientia*, v.41, n.11-12, 1985.
- RAO, D.M.R.; MURTY, A.S. Toxicity and metabolism of Endosulfan in three freshwater catfishes. *Environmental Pollution*, Serie A, v.41, n.3, p.223-231, 1982.
- RUBIO, D.A.R.; MUNIZ, E.C. Hidrólise do Endosulfan I catalisada por detergentes da família do cetiltrimetilamônio. In: SEMINÁRIO SOBRE UNIVERSIDADE E MEIO AMBIENTE, 3., Cuiabá, 1988. *Anais*. Cuiabá: Ministério do Interior/Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 1988. p.30-32.
- WATKINSON, I.A. Pyrethroids and the Economics of Pest Management. *Pesticide Science*, v.27, n.4, p.465-470, 1989.