

Adsorção de herbicidas em solos: ajuste dos dados a modelos matemáticos – um exemplo com propanil

Manoel Dornelas de Souza; Rita Carla Boeira; Luiz Carlos Hermes; Rosângela Blotta Abakerli; Elisabeth Francisconi Fay

Resumo - O comportamento de produtos químicos em solos resulta de numerosas interações com os constituintes das diferentes frações, especialmente com minerais de argila e materiais húmicos. A partição dos herbicidas entre as fases líquida, sólida e gasosa determina seu movimento e grau de disponibilidade em solos e, conseqüentemente, no ambiente. A relação quantitativa entre o que é retido nas frações sólidas do solo – adsorção – e o que permanece em solução, em equilíbrio, é descrita por isotermas de adsorção. O conhecimento dessa relação permite que, através de técnicas de modelagem, se façam previsões do destino do produto, em termos de contaminação ambiental. Neste trabalho mostra-se a obtenção de isotermas de adsorção através do ajuste de dados experimentais a modelos matemáticos utilizados em estudos de adsorção, obtendo-se estimativas do coeficiente de adsorção de propanil em Planossolo - utilizado para cultivo de arroz irrigado no RS - pelos modelos linear, Lambert, Freundlich e Langmuir.

Palavras-chave — Propanil, modelos de adsorção, Langmuir, Freundlich, Lambert, modelo linear, coeficiente de adsorção.

I. INTRODUÇÃO

O estudo de produtos químicos orgânicos em solos tem sido bem explorado nas duas últimas décadas, principalmente em solos não submetidos a inundação. O comportamento destes produtos, entre eles os herbicidas, é influenciado por vários fatores. Dentre esses, destacam-se como sendo as interações mais significativas a partição que ocorre entre ar e solo e, dentro do solo, a partição entre as fases líquida e sólida. Estas interações têm importância fundamental, uma vez que determinam os processos de transporte e o grau de disponibilidade dos herbicidas nos solos.

Os herbicidas interagem de forma complexa com as diferentes frações do solo, onde são retidos por processos químicos ou físicos.

No processo químico, ocorre a fixação das moléculas do soluto à fase sólida, provavelmente, por meio de ligações covalentes.

No processo físico, ocorre a adsorção do soluto à superfície sólida, por meio de diversos mecanismos, como troca iônica,

Manoel Dornelas de Souza, dornelas@cnpma.embrapa.br, Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP 340, km 127,5, Bairro Tanquinho Velho, Caixa Postal 69, Jaguariúna/SP, Tel. 19-38678772, Fax 19-38678740, Rita Carla Boeira, rcboeira@cnpma.embrapa.br, Luiz Carlos Hermes, hermes@cnpma.embrapa.br, Rosângela Blotta Abakerli, abakerli@cnpma.embrapa.br, Elisabeth Francisconi Fay, bethfay@cnpma.embrapa.br.

interações polares, pontes de hidrogênio, forças dispersivas de London van-der-Waals.

Para solos, sedimentos e seus constituintes em condições naturais, a adsorção é a passagem de um soluto de uma fase aquosa para a superfície de um sólido adsorvente. Dessorção é o processo inverso.

O soluto pode ser uma molécula neutra ou uma espécie iônica, e o processo de adsorção pode se dar nos macroporos ou nos microporos do meio [1]. Os minerais de argila e materiais húmicos são os principais responsáveis pelo processo de adsorção de herbicidas em solos.

O processo de adsorção pode ser descrito, em parte, estabelecendo-se as relações entre quantidades adsorvidas e concentrações de soluções em contato com o adsorvente, em condições de equilíbrio, por meio de isotermas de adsorção. Dados relativos à energia que caracteriza o equilíbrio (termodinâmica) e à velocidade com que o equilíbrio é atingido (cinética) complementam esta descrição, a qual pode ser ainda mais detalhada com informações sobre os mecanismos moleculares que estejam ocorrendo no processo. A obtenção de isotermas de adsorção, as quais descrevem quantitativamente a interação solo-soluto, tem importância na determinação da quantidade de produto que se deve aplicar, além da previsão do destino do soluto, em termos de contaminação ambiental.

Neste artigo, descreve-se como é obtida a isoterma de adsorção do herbicida propanil, utilizado na cultura de arroz alagado, em Planossolo da região de Pelotas, RS.

II. MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliação da adsorção de herbicidas a solos, os dados necessários à construção de uma isoterma de adsorção devem ser obtidos em condições de equilíbrio das reações que ocorrem entre a fase líquida e a fase sólida. A velocidade para atingir este equilíbrio depende das características do solo e do produto. Há produtos que atingem o equilíbrio em minutos e outros podem levar semanas. Para saber qual é este tempo, são necessários estudos de cinética dos processos de adsorção.

O tempo de equilíbrio de 24 horas engloba a maioria dos produtos e faz parte da recomendação oficial brasileira [3]. Pode-se optar em trabalhar com produtos marcados com carbono 14, ou não. A utilização de produtos marcados permite avaliação mais precisa dos diferentes destinos do produto.

Neste estudo, descreve-se o comportamento do herbicida propanil em Planossolo, obtendo-se os dados em laboratório por análise cromatográfica. Inicialmente, o solo foi seco ao ar, e peneirado com malha de 2 mm. O solo foi então colocado em tubos de polietileno com tampa e com capacidade para 50mL. Para o estudo, foram colocados, em duplicatas, 4g de solo, adicionando-se 40mL de solução de CaCl₂ 0,01M contendo 0, 1, 2, 5, 10 e 15 mg/L de ingrediente ativo. Os tubos foram submetidos a uma agitação horizontal de 170 oscilações por minuto durante 24 horas. É recomendável que a temperatura do ambiente permaneça constante neste período. Após este tempo, os tubos foram centrifugados a 5.000rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi coletado e filtrado em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 µm. A solução filtrada foi então analisada por cromatografia gasosa, com metodologia específica. Os padrões de propanil foram feitos com as concentrações de 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 10 mg/L com produto técnico, também em solução de CaCl₂ 0,01M. A quantidade adsorvida é obtida pela diferença de concentração entre a solução inicial e a solução após o equilíbrio, calculada conforme (1).

$$Y = (C_i - X) V/m \quad (1)$$

Onde:

Y = quantidade de propanil adsorvida por kilograma de solo, dada em mg/kg;

C_i = concentração inicial de propanil na solução, antes do equilíbrio, dada em mg/L;

X = concentração de propanil na solução após o equilíbrio de 24 horas, dada em mg/L;

V = volume de solução utilizado, dado em L e

m = massa de solo, dado em kg.

III. RESULTADOS

Existem diversos modelos de isotermas de adsorção que descrevem as relações de adsorção para os mais variados meios e substâncias. Inicialmente, as isotermas de adsorção foram descritas com base empírica. A seguir, foram propostos tratamentos teóricos, onde se tornou necessário distinguir entre as superfícies adsorventes homogêneas e heterogêneas, buscando-se um significado físico para o processo.

A inclinação de uma isoterma é dada pelo coeficiente de adsorção, K_d. Este coeficiente é um índice da energia de adsorção, que permite comparar o desempenho de diferentes solos com respeito à adsorção de um determinado soluto.

A seguir, são mostrados os cálculos necessários ao ajuste dos dados obtidos experimentalmente a quatro modelos matemáticos de isotermas de adsorção. A partir destes modelos, estima-se o valor de K_d, também denominado de coeficiente de distribuição ou partição do produto num solo específico.

Os resultados obtidos para propanil estão apresentados na Tabela I.

TABELA I
DADOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. (C_i = CONCENTRAÇÃO NA SOLUÇÃO ANTES DO EQUILÍBRIO, X = CONCENTRAÇÃO NA SOLUÇÃO APÓS O EQUILÍBRIO, Y = QUANTIDADE ADSORVIDA PELO SOLO). DUAS REPETIÇÕES.

C _i mg/L	X mg/L	X ²	LnX	1/X	Y mg/kg	LnY	1/Y
Repetição I							
0.00	0.00	0.000	----	----	0.00	----	----
1.00	0.48	0.230	-0.734	2.083	5.20	1.649	0.192
2.00	0.73	0.533	-0.315	1.370	12.70	2.542	0.079
5.00	2.07	4.285	0.728	0.483	29.30	3.378	0.034
10.00	4.93	24.30	1.595	0.203	50.70	3.926	0.020
15.00	5.72	32.72	1.744	0.175	77.80	4.354	0.013
Repetição II							
0.00	0.00	0.000	----	----	0.00	----	----
1.00	0.48	0.230	-0.734	2.083	5.20	1.649	0.192
2.00	0.76	0.578	-0.274	1.316	12.40	2.518	0.081
5.00	2.70	7.290	0.993	0.370	23.00	3.135	0.043
10.00	3.85	14.82	1.348	0.260	61.50	4.119	0.016
15.00	3.91	15.29	1.364	0.256	110.90	4.709	0.009

A. Ajuste dos dados ao modelo linear

Este modelo descreve a situação mais simples, isoterma linear, onde o coeficiente de adsorção equivale ao coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida.

Utilizando-se este modelo, o K_d pode ser obtido em laboratório com apenas um ou dois pontos de equilíbrio (X, Y) da Tabela I (processo simplificado).

A equação que descreve o processo de adsorção é dada por:

$$Y = bX \quad (2)$$

Onde o intercepto da reta passa necessariamente pela origem (0,0). Neste caso, o K_d será igual à inclinação da reta obtida, ou seja, K_d será igual ao coeficiente b da (2), e representa um ΔY/ΔX. Tem como unidade (L/kg). Para se obter o valor de K_d utilizando-se todos os pontos de equilíbrio da Tabela I, basta fazer uma regressão linear dos dados de concentração da solução após o equilíbrio (coluna com os valores X) para os dados de quantidade de herbicida adsorvida pelo solo (coluna com os valores Y), com auxílio de planilhas eletrônicas, considerando-se o intercepto igual a zero.

B. Ajuste dos dados ao modelo de Lambert

Na segunda maneira de se obter o valor de K_d , o ajuste dos dados obtidos em laboratório é feito pelo modelo quadrático de Lambert:

$$Y = bX + cX^2 \quad (3)$$

O coeficiente b de (3) é uma estimativa do valor de K_d . Para o ajuste dos dados a este modelo, inicialmente obtém-se a coluna com os valores de X^2 da Tabela I. A seguir procede-se à regressão linear dos dados, lembrando-se que os valores de X e de X^2 entram ao mesmo tempo como variável independente. Também neste caso o intercepto é forçosamente igual a zero.

C. Ajuste dos dados ao modelo de Freundlich

Uma terceira forma de se obter o valor de K_d é pelo modelo de Freundlich:

$$X/M = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde: X/M é a quantidade de herbicida adsorvida por unidade de adsorvente M ; K_f é a constante de Freundlich; C_e é a concentração da solução em equilíbrio com o solo e $1/n$ é um índice da intensidade da adsorção. Linearizando-se (4) obtém-se:

$$\ln X/M = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

Considerando-se (X/M) igual a Y (quantidade de herbicida adsorvida ao solo); C_e igual a X (concentração na solução após o equilíbrio), e K_f e $(1/n)$ como constantes, obtém-se, a partir de (5) um modelo linear do tipo:

$$\ln Y = \ln a + b \ln X. \quad (6)$$

Os dados devem ser ajustados ao modelo de Freundlich utilizando-se (6). Para isso, calculam-se, inicialmente, os valores de logaritmo natural de Y e de X da Tabela I. Procede-se então à regressão linear dos dados, considerando-se $\ln X$ a variável independente e $\ln Y$ a variável dependente. Quando a inclinação da reta obtida (b , ou $1/n$) for igual a um, tem-se que:

$$X/M = K_f \cdot C_e, \quad (7)$$

O que é igual ao modelo linear descrito acima. Neste caso, a constante de Freundlich, K_f é exatamente igual a K_d . Ressalta-se que o K_f tem como unidade $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^N)$. O modelo de Freundlich é o mais utilizado para ajustar as isotermas de adsorção em solos.

D. Ajuste dos dados ao modelo de Langmuir

O modelo que descreve a isoterma de Langmuir é dado por (8):

$$X/M = (K_L \cdot w \cdot C_e) / (1 + w \cdot C_e) \quad (8)$$

onde: X/M é a quantidade de herbicida adsorvida por unidade de adsorvente M ; K_L e w são constantes do modelo, e C_e é a concentração da solução após o equilíbrio com o solo. Este modelo, como também o de Freundlich, foi obtido da expressão geral que descreve a adsorção de um dado soluto em superfícies heterogêneas:

$$X/M = (K_L w C_e^{\beta+1}) / (1 + w C_e^{\beta+1}) \quad (9)$$

onde $\beta =$ constante, obtido por [4]. Linearizando-se a equação de Langmuir obtém-se:

$$1/(X/M) = 1/K_L + 1/(K_L \cdot w \cdot C_e) \quad (10)$$

Considerando-se, na (10), $1/(X/M)$ igual a Y_1 (inverso da quantidade adsorvida), $1/K_L$ e $1/(K_L \cdot w)$ a constante e o coeficiente linear da reta, respectivamente, e $1/C_e$ igual a X_1 (inverso da concentração na solução após o equilíbrio), obtém-se a equação:

$$Y_1 = a + bX_1. \quad (11)$$

Os dados são então ajustados ao modelo de Langmuir através da (11). Inicialmente, calculam-se os valores de Y_1 (inverso de Y) e X_1 (inverso de X) (Tabela I). Procede-se então à regressão linear, considerando-se $1/X$ a variável independente e $1/Y$ a variável dependente. Os valores K_L e w são constantes obtidas a partir da regressão linear. Exemplificando: com os dados da Tabela I obtidos para propanil, obtém-se a equação:

$$Y_1 = 0,006153 + 0,084094X_1. \quad (12)$$

Por analogia com a equação linearizada (10), tem-se que:

$$1/K_L = 0,006153 \text{ e } 1/(K_L \cdot w \cdot C_e) = 0,084094 X_1 \quad (13)$$

Dessas expressões obtém-se os valores de $K_L = 162,52$ e $w = 0,07316$. O valor de K_L multiplicado por w (11,89) equivale ao valor de K_f , constante de Freundlich, que é utilizado como estimativa para o valor de K_d . As equações obtidas a partir do ajuste dos dados para os quatro modelos para o herbicida propanil são apresentadas na Tabela II.

TABELA II
MODELOS E EQUAÇÕES UTILIZADAS NA ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE ADSORÇÃO DE PROPANIL EM PLANOSSOLO.

Modelo	Equação	K_d (l/kg)
$X/M = K_d \cdot C_e$	$X/M = 15,075 C_e$	15,075
$X/M = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$X/M = 13,42 C_e^{1,05}$	13,42
$X/M = K_1 \cdot C_e + K_2 \cdot C_e^2$	$X/M = 19,75 C_e - 1,03 C_e^2$	19,75
$X/M = (K_L w C_e)/(1 + w C_e)$	$X/M = (11,89 C_e)/(1 + w C_e)$	11,89

A escolha do melhor modelo a ser utilizado para a descrição do comportamento sortivo do herbicida deve ser feita por métodos estatísticos, como por exemplo análise de resíduos padronizados [2].

REFERÊNCIAS

- [1] R. Calvet. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83:145-177, 1989.
- [2] M. D. de Souza, R. C. Boeira, M. A. F. Gomes, V. L. Ferracini, A. H. N. Maia. "Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo" *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, 25:1053-1061, 2001.
- [3] Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. "Manual de pesticidas para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos". IBAMA, Brasília, não paginado, 1990. 2 ed, parte E.
- [4] C. H. Giles, T. H. Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids" *Journal of the Chemical Society*, 3:3973-3993, 1960.