

*R. C. Boeira¹, M. D. Souza¹, L. C. Hermes¹, R. B. Abakerli¹ e E. F. Fay¹

1- Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69 CEP 13.820-000 Jaguariúna, SP, Brasil. *E-mail: rcoeira@cnpma.embrapa.br

RESUMO. O comportamento de produtos químicos em solos resulta de numerosas interações com os constituintes de suas 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 predições do destino do produto, em termos de contaminação ambiental. Neste trabalho mostra-se a obtenção de isotermas de adsorção através do ajuste linear de dados experimentais obtidos no laboratório a modelos matemáticos utilizados em estudos de adsorção, obtendo-se estimativas do coeficiente de adsorção de clomazone em Planossolo utilizado para cultivo de arroz irrigado no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil.

ABSTRACT. In this work, it is showed how to linearize the clomazone adsorption isotherms using the data obtained in the laboratory by batch equilibrium. Adsorption coefficient of the herbicide clomazone was determined in this way in a Brazilian soil.

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 (Calvet, 1989). 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 predição do destino do soluto, em termos de contaminação ambiental.

Neste artigo, descreve-se um protocolo de obtenção de isotermas linearizadas de adsorção do herbicida clomazone, utilizado na cultura de arroz alagado, em Planossolo da região de Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil.

1.- 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 grande importância uma vez que determinam os processos de transporte e o grau de disponibilidade dos herbicidas nos solos.

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, 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.

2.- 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 (Ibama, 1990). 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, obtiveram-se dados do comportamento sortivo do herbicida clomazone em equilíbrio com Planossolo, obtendo-se os dados em laboratório por análise cromatográfica. Amostras de solo peneirado (2 mm) foram colocadas em tubos de polietileno com tampa e com capacidade para 50mL. Para o estudo, foram colocados 10 g de solo, em duplicatas, adicionando-se 50mL de solução de CaCl₂ 0,01M contendo 0,00; 0,50,

4.- Bibliografia

- Calvet, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83:145-177, 1989.
- 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.
- Montgomery, D.C. y Peck, E.A. *Introduction to linear regression analysis*. New York, John Wiley & Sons, 1982. 504 p

3.2 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 segundo a Eq. (3):

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

O coeficiente b da Eq. (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 Tab. 1. 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.

3.3 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 a Eq. (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 da Eq. (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 a Eq. (6). Para isso, calculam-se, inicialmente, os valores de logaritmo natural de Y e de X da Tab. 1. 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:

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

equação 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.

3.4 Ajuste dos dados ao modelo de Langmuir

O modelo que descreve a isoterma de Langmuir é dado pela Eq. (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 β = constante, obtida pela Eq. (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 Eq. (10), $1/(X/M)$ igual a Y_1 (inverso da quantidade adsorvida), $1/K_L$ e $1/(K_L w)$ 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 Eq. (11):

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

Os dados são então ajustados ao modelo de Langmuir através da Eq. (11).

Inicialmente, calculam-se os valores de Y_1 (inverso de Y) e X_1 (inverso de X) (Tab. 1). 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.

As equações obtidas a partir do ajuste dos dados para os quatro modelos para o herbicida clomazone são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos e equações utilizadas na estimativa do coeficiente de adsorção de clomazone em planossolo.

| Modelo | Equação | K_d |
|---|--------------------------------|-------|
| $X/M = K_d \cdot C_e$ | $X/M = 2,43 C_e$ | 2,43 |
| $X/M = K_f \cdot C_e^{1/n}$ | $X/M = 2,43 C_e^{0,75}$ | 2,43 |
| $X/M = K_1 \cdot C_e + K_2 \cdot C_e^2$ | $X/M = 1,85 C_e + 0,108 C_e^2$ | 1,85 |
| $X/M = (K_L w C_e)/(1 + w C_e)$ | $X/M = (4,83 C_e)/(1 + w C_e)$ | 4,83 |

A escolha do melhor modelo a ser utilizado para a descrição do comportamento sortivo do herbicida pode ser feita por métodos estatísticos (Montgomery y Peck, 1982).

1,00; 2,00; 3,00; 5,00 e 10,00 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 clomazone 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 a Eq. (1).

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

Onde:

Y = quantidade de clomazone adsorvida pelo solo, dada em mg/kg;

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

X = concentração de clomazone 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.

3.- Resultados e discussão

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 clomazone estão apresentados na Tab. 1.

Tabela 1. Dados necessários para obtenção de isotermas linearizadas de adsorção de clomazone. (C_i = concentração inicial de clomazone na solução, antes do equilíbrio, X = concentração de clomazone na solução após o equilíbrio de 24 horas, Y = quantidade de clomazone adsorvida pelo solo).

| C _i | X | X ² | LnX | 1/X | Y | LnY | 1/Y |
|----------------|------|----------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| --- (mg/L) --- | | | | | mg/kg | | |
| Repetição I | | | | | | | |
| 0.00 | 0.00 | 0.000 | ---- | ---- | 0.00 | ---- | ---- |
| 0.50 | 0.26 | 0.068 | -1.34 | 3.846 | 1.20 | 0.182 | 0.833 |
| 1.00 | 0.71 | 0.504 | -0.34 | 1.408 | 1.45 | 0.372 | 0.690 |
| 2.00 | 1.09 | 1.188 | 0.08 | 0.917 | 4.45 | 1.515 | 0.220 |
| 3.00 | 2.74 | 7.508 | 1.01 | 0.365 | 1.30 | 0.262 | 0.769 |
| 5.00 | 3.28 | 10.758 | 1.19 | 0.305 | 8.60 | 2.152 | 0.116 |
| 10.00 | 7.07 | 49.985 | 1.96 | 0.141 | 16.65 | 2.684 | 0.068 |
| Repetição II | | | | | | | |
| 0.00 | 0.00 | 0.000 | ---- | ---- | 0.00 | ---- | ---- |
| 0.50 | 0.32 | 0.102 | -1.14 | 3.125 | 0.90 | -0.105 | 1.111 |
| 1.00 | 0.56 | 0.314 | -0.58 | 1.786 | 2.20 | 0.788 | 0.454 |
| 2.00 | 1.41 | 1.988 | 0.34 | 0.709 | 2.95 | 1.082 | 0.339 |
| 3.00 | 2.71 | 7.344 | 1.00 | 0.369 | 1.45 | 0.372 | 0.670 |
| 5.00 | 3.31 | 10.956 | 1.18 | 0.302 | 8.45 | 2.134 | 0.118 |
| 10.00 | 5.76 | 33.178 | 1.75 | 0.174 | 21.20 | 3.054 | 0.047 |

3.1 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 Tab. 1 (processo simplificado).

A equação que descreve o processo de adsorção é dada pela Eq. (2):

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

na qual 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 Tab. 1, 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.