



I-263 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS HERBICIDAS HEXAZININA E DIURON EM CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU OBTIDAS ATRAVÉS DO MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Ana Vera de Toledo Piza⁽¹⁾

Química pela Universidade Mackenzie. Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Professora Titular da Secretaria Estadual de Educação de São Paulo-SP - Brasil.

Maristela Silva Martínez 2

Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Renan Almeida Guerra 3

Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Angela Di Bernardo Dantas

Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Endereço⁽¹⁾: Rua Dr. Gentil Ferreira da Silva, 483- Jardim São Domingos - Mococa - SP - CEP: 13733-340 - Brasil - Tel: +55 (19) 3656-1554 - Fax: +55 (19) 3656-0882 - e-mail: anavera1@terra.com.br

RESUMO

A agricultura químico-industrial juntamente com o uso de agrotóxicos provoca consequências danosas ao meio ambiente como a poluição das águas subterrâneas, superficiais e de abastecimento. Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Uma isoterma de adsorção indica a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (Q_e) e a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução (C_e) para temperatura constante. O presente trabalho objetivou avaliar cada herbicida separadamente através da isoterma de Freundlich com 1 carvão ativado pulverizado (CAP) de babaçu e 1 carvão ativado granular (CAG) de babaçu utilizando análises espectrofotométricas e cromatográficas para detecção das substâncias em solução e comparação das mesmas. As realizações das análises por espectrofotometria foram realizadas em um espectrofotômetro Variam modelo Cary 1E e baseadas nas normas ASTM – D 3922 – 89 e ASTM D 3860 – 89a. Para estes ensaios foram utilizados os herbicidas hexazinona com pureza de 98,1% e diuron com pureza de 98,6% cedidos pela Dupont do Brasil SA. Os carvões estudados foram 1 CAP e 1 CAG, ambos de babaçu. No preparo das soluções para os ensaios de cromatografia considerou-se a composição do hexazinona e diuron contida no herbicida comercial, sendo: 13,2% de hexazinona e 46,8% de Diuron. Fez-se uma solução estoque de hexazinona e uma de Diuron de 25 mg/L cada. O mesmo procedimento metodológico adotado nas análises espectrofotométricas foram adotadas no cromatográfico. A extração em fase sólida foi feita em um sistema à vácuo de extração. As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG-DNP) da marca Varian CP 3800. Os resultados de K_f e $1/n$ dos métodos espectrofotométrico e cromatográfico para os herbicidas hexazinona e diuron mostraram-se concordantes, sendo possível a utilização do método espectrofotométrico na análise destes componentes individualmente no lugar do método cromatográfico.

PALAVRAS-CHAVE: Isotermas de Adsorção, Carvão Ativado, Diuron, Hexazinona, Espectrofotometria

INTRODUÇÃO

A agricultura químico-industrial juntamente com o uso de agrotóxicos provoca consequências danosas ao meio ambiente como a poluição das águas subterrâneas, superficiais e de abastecimento. Um número de pesticidas aplicados não encontra a sua verdadeira finalidade, contaminando a atmosfera, o solo, a água, os alimentos e conseqüentemente os seres vivos. Quando acumulados no corpo humano, mesmo em doses pequenas, alguns pesticidas podem produzir sérios efeitos sobre a saúde como câncer e doenças degenerativas.

Os resultados de inúmeros trabalhos têm revelado a presença de níveis alarmantes de agroquímicos e seus produtos de degradação em solos e águas superficiais e subterrâneas. O uso indiscriminado destes pesticidas levou a contaminação dos solos dos estados americanos onde índices acima de 5000 mg/L de atrazina, 3900 mg/L de diuron e 1900 mg/L de parathion foram descrito na literatura. (PARSONS & WITT, 1989; WINTERLIN et al, 1989; CERDEIRA, 2001)



Uma das mais importantes características de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular. Uma isoterma de adsorção indica a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (Q_e) e a concentração do adsorvato no equilíbrio na solução (C_e) para temperatura constante. Conforme Crittenden (1987), a isoterma é o melhor método para se avaliar a adsorção em carvão ativado, por reduzir o tempo necessário para se encontrar o equilíbrio e a possibilidade de biodegradação da molécula do adsorvato durante o ensaio de adsorção. Para a construção da Isoterma é necessário determinar a concentração remanescente da substância adsorvida. Para isso é possível utilização de diferentes técnicas analíticas. Para determinação de hexazinona e diuron, o método usualmente aplicado é a Cromatografia gasosa, que exige a extração com solventes orgânicos, além de equipamentos de alto custo e técnicos especializados. De acordo com Piza (2008), é possível determinar a concentração dos herbicidas diuron e hexazinona através de método espectrofotométrico, que não necessita de tratamento da amostra, é um método rápido que necessita apenas de um espectrofotômetro UV e cubetas de quartzo.

Este trabalho apresenta o estudo comparativo entre as isotermas de adsorção de hexazinona e diuron em CA de babaçu obtidas utilizando os métodos espectrofotométricos e cromatográficos.

METODOLOGIA

Em todos os ensaios foram utilizados os herbicidas hexazinona com pureza de 98,1% e diuron com pureza de 98,6% cedidos pela Dupont do Brasil SA. Os carvões estudados foram carvão ativado pulverizado (CAP) e carvão ativado granular (CAG) ambos de Babaçu previamente caracterizados por Martinez *et al* (2008).

MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO

Para as análises espectrofotométricas foi utilizado um espectrofotômetro Varian, modelo Cary IE e cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico. Foram preparadas soluções de hexazinona e diuron e traçados os espectros na região do UV. Utilizando o máximo de absorção, foram construídas curvas de calibração para cada herbicida.

MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A extração em fase sólida foi feita em um sistema a vácuo com cartucho C –18. A fase sólida foi ativada com adição de 10mL de metanol em incremento de 1mL e em seguida foi passado 100mL da amostra. A eluição foi realizada com 25mL de metanol em incrementos de 5mL. As análises cromatográficas foram realizadas segundo metodologia USEPA 507 (1995) adaptada. Foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG - DNP) Varian modelo CP3800. A coluna utilizada foi da Factorfour Capillary Column, modelo Vf – 5ms 30m x 0,25mm ID e 0,25µm de filme. As condições de operação foram: corrente de pérola de 3300A, temperatura do injetor de 250°C e temperatura do detector de 300°C, rampa de aquecimento de 120°C por 1min, uma velocidade de 6°C.min⁻¹ até 180°C e uma velocidade de 15°C/min até atingir 300°C onde permanece por 2,5min totalizando um tempo de corrida de 21,30min.

CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS

As realizações destas análises foram baseadas nas normas ASTM – D 3922 – 89 e ASTM D 3860 – 89a. Em uma balança analítica, foram pesadas 10 massas diferentes de carvão de 0,0010g a 0,0100g e transferidas para um frasco de vidro onde foi adicionado 10 mL de solução tampão fosfato e 40 mL de água milliQ. As amostras então foram colocadas sob vácuo por 3 horas. Em seguida cada frasco recebeu a adição de 25 mg/L do herbicida em estudo e colocadas na mesa agitadora tipo Shaker a 160 rpm por 2 horas. As amostras foram filtradas no papel Whatman 40 e depois em membrana de 0,45 µm. Foi determinado então a concentração final do herbicida.



Calculou-se a quantidade de componente adsorvido através da Equação 1:

$$X = C_0 \cdot V - C \cdot V \quad \text{equação (1)}$$

Em que:

X: quantidade de componentes adsorvidos (mg);
 C_0 : concentração inicial antes do experimento (mg/L);
 C: concentração final depois do experimento (mg/L);
 V: volume da amostra (L).

Determinou-se a quantidade de componentes adsorvidos por unidade de massa de cada carvão estudado através da Equação 2:

$$\frac{X}{M} = \frac{C_0 \cdot V - C \cdot V}{M} \quad \text{equação (2)}$$

Em que:

M : massa do carvão (g);
 X : quantidade de componente adsorvido (mg);
 $\frac{X}{M}$: componentes adsorvidos por unidade de massa de carvão (mg/g);
 C_0 : concentração inicial antes do experimento (mg/L);
 C: concentração final depois do experimento (mg/L);
 V: volume da amostra (L).

Foi construído um gráfico do logaritmo na base dez da concentração final (C) em relação ao logaritmo na base dez dos componentes adsorvidos por unidade de massa de carvão (X/M) em mg/g e traçada a reta e através da equação da reta, calculado os coeficientes K_f e $1/n$ da isoterma de Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta e as curvas de calibração para a Hexazinona.

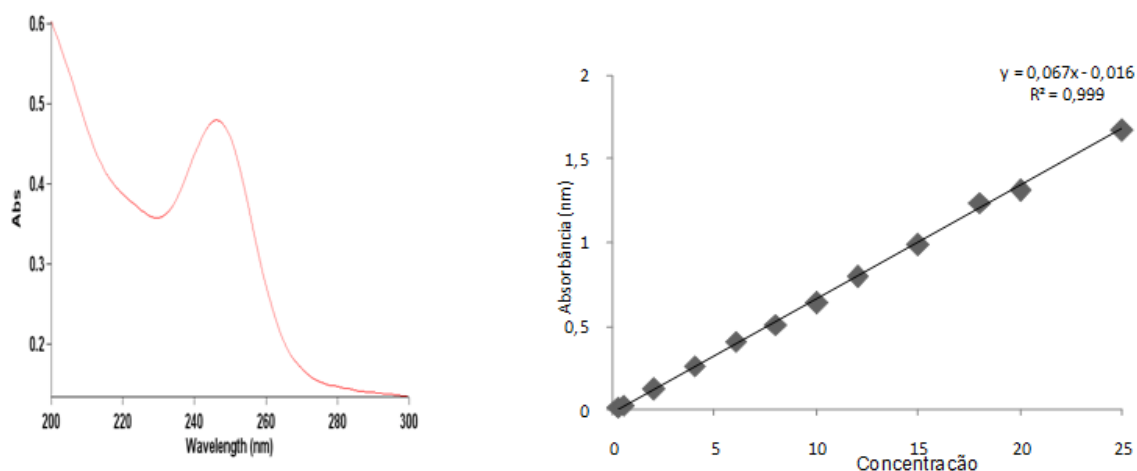


Figura 1 Espectro de absorção no UV e curva de calibração em 247 nm para a Hexazinona

A Figura 2 apresenta os espectros de absorção na região do ultravioleta e as curvas de calibração para o diuron.

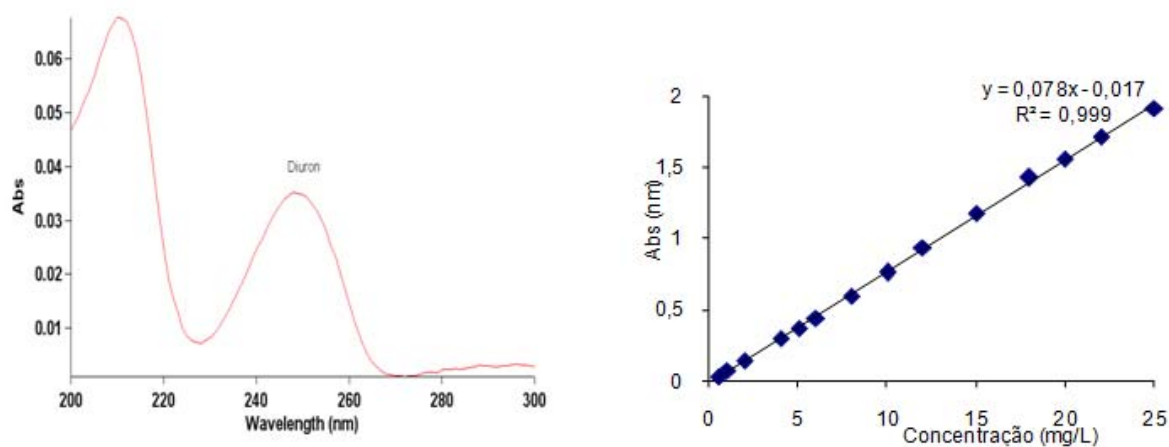


Figura 2 Espectro de absorção no UV e curva de calibração em 247 nm para o Diuron

Pode-se observar uma excelente correlação ($R^2 = 0,999$) tanto para o Diuron quanto para Hexazinona confirmando a precisão do método adotado.

As Figuras 3 e 4 apresentam as isotermas de Freundlich para a adsorção Hexazinona determinada através de análises espectrofotométricas para CAP e CAG respectivamente.

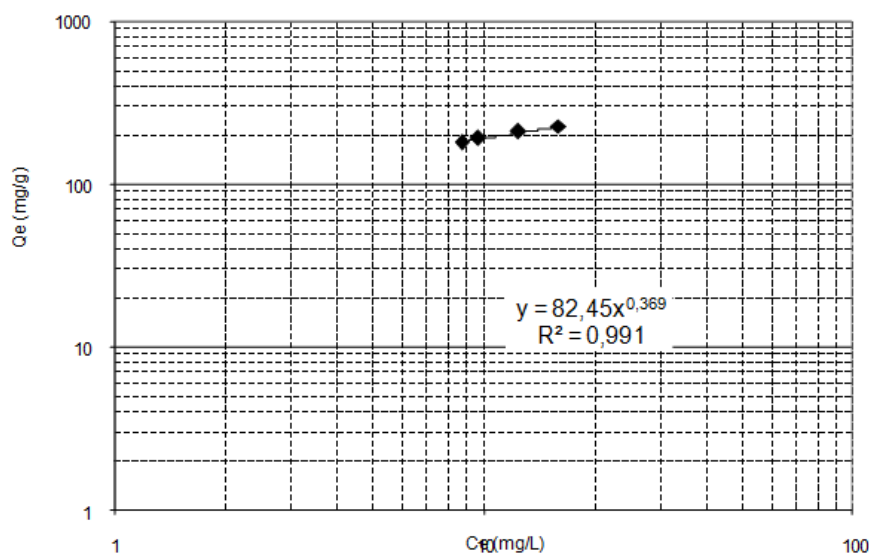


Figura 3 Isotermas de Freundlich para hexazinona em CAP

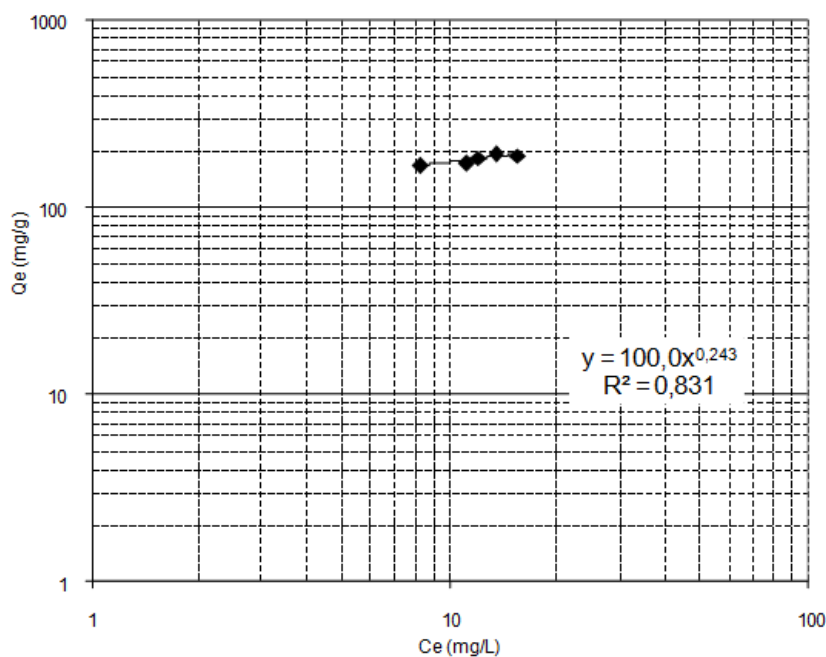


Figura 4 Isotermas de Freundlich para hexazinona CAG de Babaçu

Através das equações das retas observa-se que o Kf determinado foi de 82,45 mg.g⁻¹ e o 1/n = 0,369L.g⁻¹ para o CAP e Kf= 100,0 mg.g⁻¹ e 1/n = 0,243L.g⁻¹ para o CAG.

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as isotermas para o Diuron em CAP e CAG respectivamente.

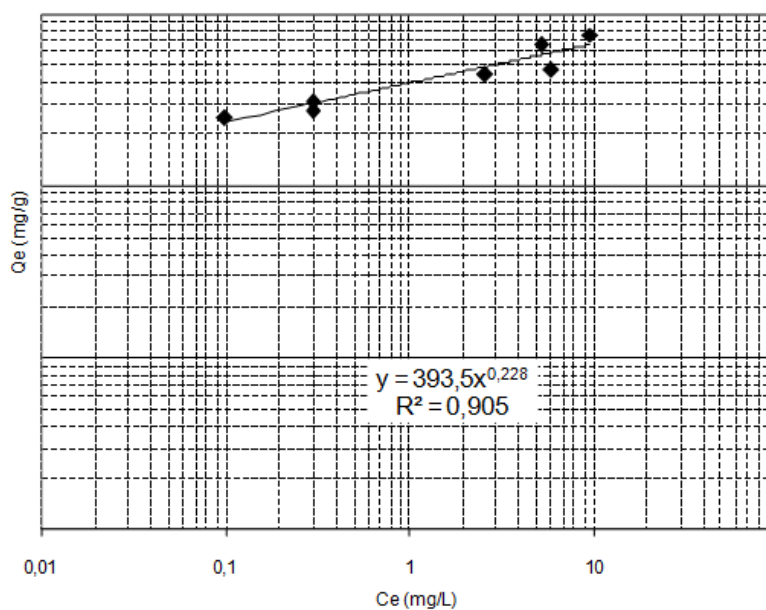


Figura 5 Isotermas de Freundlich para Diuron em CAP

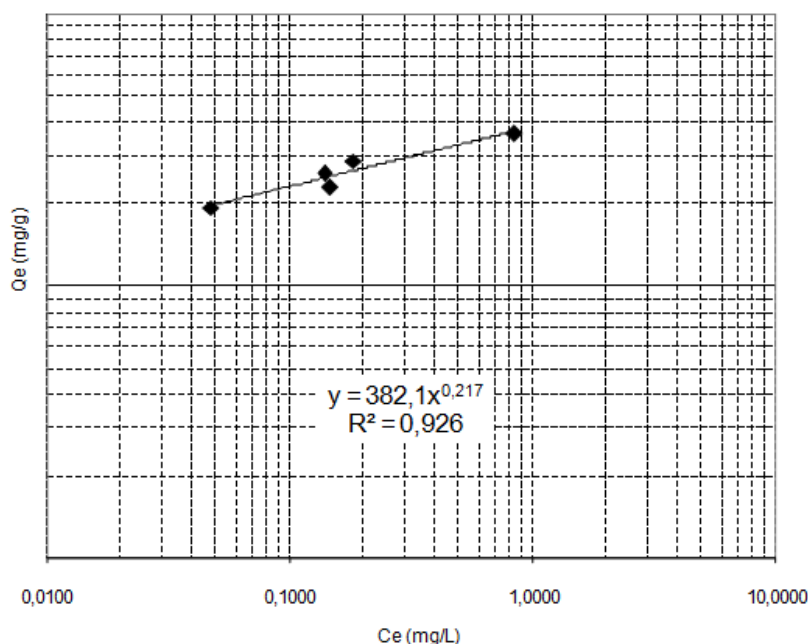


Figura 6 Isotermas de Freundlich para Diuron em CAG de Babaçu

Pelas equações apresentadas na Figura 5 e 6 observa-se que o K_f foi de $393,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para o CAP e $382,1 \text{ mg.g}^{-1}$ para o CAG.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de adsorção para a hexazinona e diuron em CAP e CAG determinados através de análises cromatográficas.

Tabela 1 Parâmetros de Adsorção das isotermas de Freundlich para hexazinona e diuron

Tipo de Carvão	Herbicida	$1/n$ L.g^{-1}	K_f mg.g^{-1}	R^2
CAP	Hexazinona	0,135	97,08	0,902
CAG	Hexazinona	0,241	124,82	0,900
CAP	Diuron	0,217	382,10	0,926
CAG	Diuron	0,155	371,00	0,956

Observa-se através dos dados da Tabela 1 que os resultados dos parâmetros de adsorção para ambos herbicidas nos métodos espectrofotométrico e cromatográfico se apresentaram com as mesmas ordens de grandeza.

CONCLUSÃO

Os estudos de adsorção das isotermas de Freundlich realizados por espectrofotometria apresentaram capacidades adsorptivas (K_f) maiores e melhores constantes de afinidade adsorptiva para o herbicida diuron do que para o herbicida hexazinona. Os resultados foram concordantes com os resultados obtidos utilizando análises cromatográficas.

Portanto a comparação entre os métodos mostra que a aplicação do método espectrofotométrico para a determinação das Isotermas de adsorção para o Hexazinona e Diuron é viável e vantajosa, uma vez que o método é mais rápido e de menor custo que a metodologia que utiliza a cromatografia gasosa.

AGRADECIMENTO

FINEP / CNPq/ PROSAB 5



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CERDEIRA, A. L., et al. *Biodegradação de herbicidas e Biorremediação. Microorganismos Degradadores do Herbicida Atrazina*. EMBRAPA. Jaguariúna, S.P, 2001.
2. CRITTENDEM, J. C. et al. *Design considerations for GAC treatment of organic chemicals. Research and Technology*. V. 79, p. 74-83, **1998**.
3. MARTINEZ, M. S. et al. *Avaliação da capacidade de adsorção dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados*. XXXI Congresso Interamericano AIDIS. Outubro, **2008**.
4. PAERSONS, B. & WITT, J.M. *Pesticides in groundwater in the USA. A report of a 1988 survey of US States*; Oregon State University Extension Service, **1989**.
5. PIZA, A. V. T. *Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, **2008**.
6. WINTERLIN et al. *Arch Environ Contam Toxicol*. V. 18, p.734-747, 1989.