

**INFLUÊNCIA DA ARGILA TIPO MONTMORILLONITA SOBRE A  
ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS PROPAZINA E  
PARAQUAT**

**SOLANGE LEITE DE MORAES \***  
**MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE \*\***

Estudou-se o comportamento sortivo do herbicida Propazina da classe das s-inazinas e do herbicida catiónico Paraquat em argila. As isotermas de adsorção foram determinadas segundo o modelo matemático de Freundlich, com a finalidade de comparar os valores de adsorção e dessorção de herbicida polar, fracamente básico (Propazina) com herbicida catiónico (Paraquat). A argila utilizada foi do tipo montmorillonita, SWY-1. Os resultados mostraram que a interação do Paraquat com a argila foi maior do que com a Propazina em função do Paraquat ser catiónico e, consequentemente, trocar cátions mais facilmente com a superfície da argila.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de agrotóxicos para o controle de ervas daninhas vem sendo amplamente incrementado. Quando o emprego destes compostos é feito em quantidades mais elevadas que o indicado, estes tendem a se acumular no solo podendo provocar mudanças na estrutura do mesmo e causar grande impacto ambiental (1, 2).

O conhecimento da estrutura de determinado pesticida e de suas propriedades físico-químicas permite estimar seu comportamento de adsorção (2).

Adsorção é um dos processos chave que afetam o destino de pesticidas no solo. Em particular, a interação entre os coloides do solo e os pesticidas pode influenciar o movimento destes, sua disponibilidade para as plantas, ou suas transformações pelos agentes abióticos e bióticos, bem como os processos de adsorção e dessorção. A extensão da adsorção depende de várias propriedades do solo, incluindo conteúdo de matéria orgânica, tipo e conteúdo de argila, capacidade de troca, acidez e parâmetros químicos e físicos do composto adsorvente (3-6).

\* Trabalho de iniciação científica, aluna de doutorado, Instituto de Química (IQSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP. (e-mail: soso@iqsc.sc.usp.br).

\*\* Professora Doutora associada do IQSC, USP, São Carlos, SP. (e-mail: mrezende@iqsc.sc.usp.br).

As argilas, parte da fração inorgânica do solo, são constituídas por monocristais ligados entre si por forças elétricas fortes, ou por substâncias químicas inorgânicas (silica, hidróxido de alumínio e ferro e calcita) ou orgânicas (ácidos húmicos e fulúicos, denominados genericamente de matéria orgânica) (7, 8). As argilas apresentam capacidade de troca de íons na superfície externa de suas partículas, nos espaços inter-lamelares e dentro dos canais da estrutura cristalina, sem que haja modificação na sua estrutura cristalina (9, 10).

A troca de cátions num argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas causadas pela substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, pela quebra de ligações químicas nas arestas ("edges") das partículas e pela substituição de hidrogênio por hidroxilos. A reação química de troca iônica não requer somente meio líquido para ocorrer, podendo também efetuar-se entre as faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral com outro material qualquer (10, 11).

A adsorção de pesticidas é geralmente avaliada mediante modelo de isoterma de adsorção. As isotermas representam a relação entre a quantidade de pesticida adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a quantidade remanescente deste pesticida após determinado período de equilíbrio com o material sólido, em temperatura constante (12).

Existem vários métodos de avaliação dos processos de adsorção em pesticidas, entretanto, o modelo mais utilizado para caracterizar o fenômeno é a isoterma de adsorção de Freundlich, devido ao fornecimento de boas descrições dos resultados experimentais (12).

As isotermas de Freundlich obedecem à seguinte equação:

$$\log X/M = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

em que:

$X/M$  = quantidade de herbicida adsorvida ou remanescente na argila ( $\mu\text{g/g}$ );

$C_e$  = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com a argila ( $\mu\text{g/mL}$ );

$K_f$  = coeficiente de adsorção ou dessorção;

$1/n$  = grau de linearidade da adsorção ou dessorção.

Tanto  $K_f$  como  $1/n$  são parâmetros de regressão característicos para cada sistema estudado.

Neste trabalho comparou-se o comportamento sorativo do herbicida Propazina, da classe da s-triazinas e do herbicida cationico Paraquat em argila.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 AMOSTRA DE ARGILA

Estudou-se a argila tipo montmorillonita, Swy-1, originária de Wyoming USA, apresentando área de  $31,82 \text{ m}^2/\text{g}$  e capacidade de troca

cationíca de  $76,4 \text{ meq}/100 \text{ mg}$ . A composição dos argilominerais estão reportadas na Tabela 1 (13).

**TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS DA ARGILA TIPO MONTMORILLONITA, SWY-1 (13)**

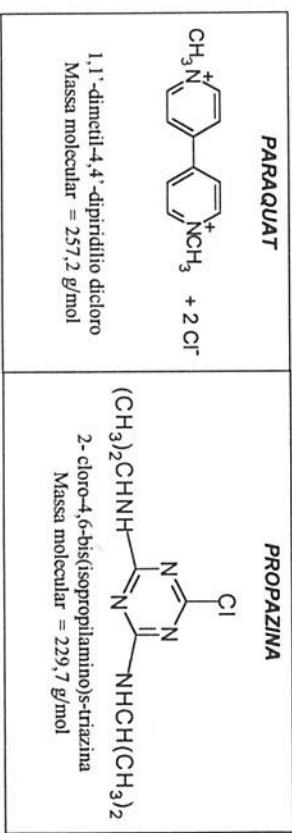
COMPOSIÇÃO	(%)
SiO <sub>2</sub>	62,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,6
TiO <sub>2</sub>	0,090
FeO	3,350
FeO <sub>3</sub>	0,320
MnO	0,0006
MgO	3,050
CaO	1,680
Na <sub>2</sub> O	1,530
K <sub>2</sub> O	0,530

## 2.2 PESTICIDAS ESTUDADOS

Adquiriram-se os pesticidas Propazina e Paraquat (Figura 1) com teor de pureza de 99,6% da Polysciense Corporation.

As soluções-estoque de Paraquat e Propazina foram preparadas pela dissolução de  $100 \mu\text{g/mL}$  de cada pesticida em metanol (Merck p.a.). Amostras de menor concentração foram obtidas a partir da diluição das soluções-estoque.

**FIGURA 1 - ESTRUTURA DOS HERBICIDAS PARAQUAT E PROPAZINA (14, 15)**



## 2.3 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA

As determinações foram efetuadas em cromatógrafo à líquido de alto desempenho (HPLC) SHIMADZU, com bombas LS-10AD, acoplado a detector SPD-M6A, com arranjo de diodo UV-VIS. A coluna utilizada foi ODS-SHIMADZU RP18, com 30 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. As condições analíticas foram: água-metanol (40:60 v/v) como eluente, vazão de 1 mL/min; volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$  e detecção em 220 nm para o herbicida Propazina e 254 nm para o herbicida Paraquat.

## 2.4 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DA PROPAZINA E PARAQUAT NA ARGILA

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 0,01 g de argila em 5,0 mL de água, purificada por processo milipore. Após agitação da mistura, durante 1 hora, foram acrescentados em cada frasco, 5,0 mL de solução de Propazina de modo que as concentrações finais fossem: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0; 15,0; 17,0 e 20,0  $\mu\text{g/mL}$ .

As misturas foram homogeneizadas em mesa agitadora, por 24 horas e depois centrifugadas durante 15 minutos a 4500 rpm. O sobrenadante separado foi analisado por HPLC.

Para avaliação da dessorção da Propazina na argila, outros 10 mL de água purificada foram adicionados aos frascos dos quais se havia retirado todo o sobrenadante. Cada frasco foi agitado por mais 24 horas e as amostras centrifugadas durante 15 minutos a 4500 rpm. O sobrenadante separado foi analisado por HPLC.

As isotermas de adsorção e dessorção para o herbicida Paraquat foram obtidas da mesma maneira descrita para o herbicida Propazina.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas analíticas de Propazina e Paraquat, determinadas por HPLC, apresentaram a seguinte equação:  $Y = 204535,59 + 161654,73x$ , com  $R = 0,9985$  para Propazina e  $Y = 30160,72 + 669,98x$  e com  $R = 0,9962$  para o Paraquat.

### 3.1 QUANTIDADE DO HERBICIDA ADSORVIDO E DESSORVIDO NA ARGILA

A quantidade de herbicida adsorvido em 0,01 g de argila para todas as concentrações estudadas foi calculada pela seguinte equação:

$$A = VM \times Ce_{ads}$$

onde:

$A$  = quantidade de herbicida adsorvido na argila ( $\mu\text{g/g}$ );  
 $V$  = volume final de água adicionado ( $\text{mL}$ );  
 $M$  = massa de argila ( $\text{g}$ ); e  
 $Ce_{ads}$  = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com a argila ( $\mu\text{g/mL}$ ).

A quantidade do herbicida dessorvido foi calculada como:

$$D = Ce_{des} \times VM$$

onde:

$D$  = quantidade de herbicida dessorvido por grama de argila para a solução aquosa ( $\mu\text{g/g}$ );  
 $V$  = volume de água adicionado ( $\text{mL}$ );  
 $M$  = massa de argila ( $\text{g}$ );  
 $Ce_{des}$  = concentração do herbicida na solução em equilíbrio no processo de dessorção ( $\mu\text{g/mL}$ ).

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores da concentração (adsorvida) dos herbicidas Propazina e Paraquat e a concentração destes na solução em equilíbrio nos processos de adsorção e dessorção na argila em função da concentração inicial.

TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g/g}$ ) DO HERBICIDA PROPAZINA ADSORVIDO, DESSORVIDO, CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIOS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO ( $CE_{ads}$ ) E CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIOS NO PROCESSO DE DESSORÇÃO ( $CE_{des}$ ) NA ARGILA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL ( $\mu\text{g/mL}$ )

CONCENTRAÇÃO INICIAL	$Ce_{ads}$	ADSORVIDO (A)	$Ce_{des}$	DESSORVIDO (D)
0,5	$0,40 \pm 0,00$	$100 \pm 1,15$	-	-
1,0	$0,67 \pm 0,01$	$330 \pm 6,08$	-	-
2,0	$1,35 \pm 0,01$	$650 \pm 0,01$	-	-
5,0	$3,98 \pm 0,06$	$1020 \pm 6,03$	$0,23 \pm 0,05$	$230 \pm 0,58$
7,0	$5,65 \pm 0,01$	$1350 \pm 10,00$	$0,70 \pm 0,01$	$700 \pm 2,08$
10	$8,51 \pm 0,01$	$1490 \pm 12,42$	$0,73 \pm 0,01$	$730 \pm 10,00$
12	$10,42 \pm 0,01$	$1580 \pm 1,15$	$1,26 \pm 0,01$	$1260 \pm 5,51$
15	$13,31 \pm 0,02$	$1690 \pm 6,92$	$1,33 \pm 0,01$	$1330 \pm 3,05$
17	$14,59 \pm 0,00$	$2410 \pm 0,58$	$1,65 \pm 0,06$	$1650 \pm 9,02$
20	$17,50 \pm 0,03$	$2500 \pm 11,55$	$1,77 \pm 0,00$	$1770 \pm 3,00$

**TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g/g}$ ) DO HERBICIDA PARAQUAT ADSORVIDO, DESSORVIDO, CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBrio NO PROCESSO DE ADSORÇÃO ( $C_{e_{ads}}$ ) E CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBrio NO PROCESSO DE DESSORÇÃO ( $C_{e_{diss}}$ ) NA ARGILA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL ( $\mu\text{g/mL}$ )**

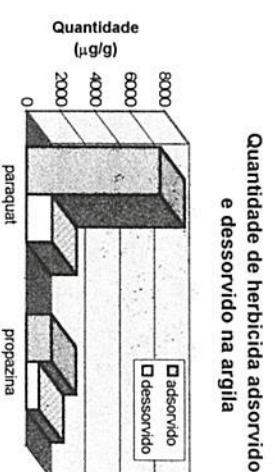
CONCENTRAÇÃO INICIAL	$C_{e_{ads}}$	ADSORVIDO (A)	$C_{e_{diss}}$	DESSORVIDO (D)
0,5	$0,20 \pm 0,01$	$299 \pm 0,15$	---	---
1,0	$0,40 \pm 0,00$	$596 \pm 6,00$	$0,15 \pm 0,01$	$151 \pm 4,41$
2,0	$0,92 \pm 0,02$	$1076 \pm 12,40$	$0,37 \pm 0,01$	$374 \pm 9,90$
5,0	$1,57 \pm 0,02$	$3425 \pm 22,01$	$0,92 \pm 0,02$	$920 \pm 4,31$
7,0	$1,85 \pm 0,01$	$5143 \pm 15,22$	$1,23 \pm 0,00$	$1230 \pm 7,32$
10,0	$2,25 \pm 0,04$	$7747 \pm 7,30$	$1,46 \pm 0,05$	$1466 \pm 1,51$
12,0	$3,36 \pm 0,00$	$8635 \pm 5,40$	$1,59 \pm 0,03$	$1590 \pm 2,70$
15,0	$4,89 \pm 0,00$	$10110 \pm 9,20$	$2,58 \pm 0,02$	$2587 \pm 2,20$
17,0	$5,24 \pm 0,15$	$11760 \pm 10,50$	$3,15 \pm 0,10$	$3150 \pm 11,92$
20,0	$7,01 \pm 0,02$	$12984 \pm 7,91$	$3,47 \pm 0,04$	$3470 \pm 6,33$

Como ilustração, a Figura 2 apresenta a comparação entre os valores adsorvidos e dessorvidos para os sistemas argila/Paraquat e argila/Propazina.

Comparando-se as concentrações dos herbicidas adsorvidos, para ambos os sistemas estudados (Figura 2), verifica-se que a maior adsorção ocorreu para o sistema argila/Paraquat. A interação entre Paraquat e a superfície da argila foi maior por tratar-se de herbicida catiônico e trocar cátions mais facilmente com a superfície da argila, que apresenta carga líquida negativa entre suas camadas. Por ser cationônico a ionização torna-se mais forte e, consequentemente, maior adsorção ocorre quando comparada ao herbicida Propazina (composto polar fracamente básico). No caso da dessorção, o herbicida Propazina dessorve mais facilmente, aproximadamente 50%. Para o herbicida Paraquat a dessorção foi pequena, uma vez que o mesmo está fortemente adsorvido na superfície da argila.

As Figuras 3 e 4 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção para os sistemas argila/Propazina e argila/Paraquat nas formas linearizadas e não linearizadas.

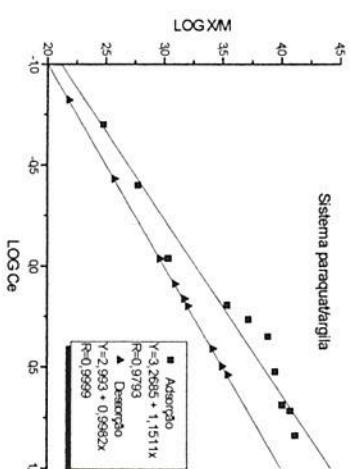
**FIGURA 2 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DOS HERBICIDAS ADSORVIDOS E DESSORVIDOS PARA A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 10  $\mu\text{g/mL}$  PARA OS SISTEMAS ARGILA/PARAQUAT E ARGILA/PROPAZINA**



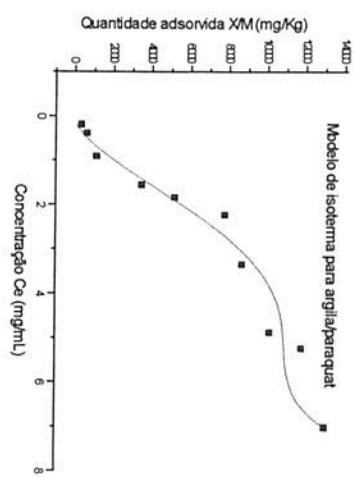
Pela análise das Figuras 3b e 4b o modelo de isoterma obtido foi classificado como sendo do tipo S. Neste caso, a adsorção torna-se maior à medida que se aumenta a concentração do pesticida na fase líquida.

**FIGURA 3 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO PARA O SISTEMA ARGILA/PARAQUAT: (a) FORMA LINEARIZADA, (b) FORMA NÃO LINEARIZADA**

(a)

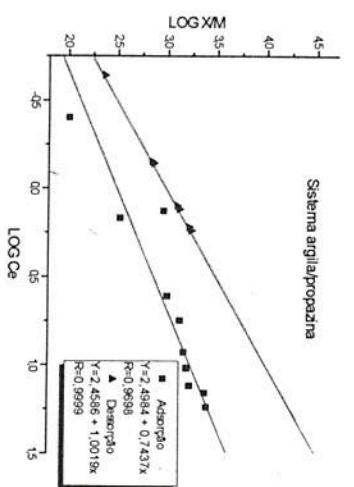


(b)

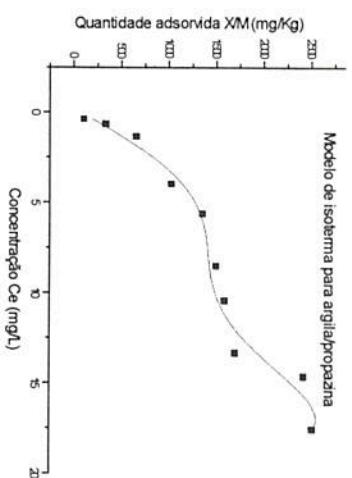


A Tabela 4 apresenta as constantes de Freundlich obtidas a partir das Figuras 3a e 4a, cujos resultados descrevem o comportamento dos herbicidas Paraquat e Propazina em argila.

**FIGURA 4 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO PARA O SISTEMA ARGILA/PROPAZINA: (a) FORMA LINEARIZADA, (b) FORMA NÃO LINEARIZADA**



(b)



**TABELA 4 - CONSTANTES DE FREUDLICH OBTIDAS A PARTIR DOS GRÁFICOS**

MEIO	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO		
	LOG Kf	1/n	LOG Kf	1/n
Argila/Propazina	$2,5 \pm 0,13$	$0,7 \pm 0,00$	$2,4 \pm 0,21$	$1,0 \pm 0,02$
Argila/Paraquat	$3,2 \pm 0,01$	$1,1 \pm 0,10$	$3,0 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,01$

Os valores do coeficiente de adsorção obtidos para o sistema argila/Paraquat indicam que o mesmo foi fortemente adsorvido pela argila. Os dados de  $K_f$  para a dessorção sugerem que o herbicida Propazina dessorve mais facilmente, quando comparado ao herbicida Paraquat. Os valores de  $1/n$  indicam o grau de linearidade da adsorção e dessorção.

Pelos valores encontrados verifica-se que a adsorção e a dessorção ocorreram de maneira relativamente homogênea na superfície da argila.

#### 4 CONCLUSÃO

O Paraquat, sendo herbicida catiônico, foi mais adsorvido pela argila do que a Propazina. Isto se deve ao fato das argilas apresentarem carga líquida negativa entre sua camadas, adsorvendo mais fortemente o herbicida Paraquat.

Observou-se que as argilas apresentam grande importância nos fenômenos de adsorção dos herbicidas em solo, podendo interferir no processo de lixiviação do mesmo. A adsorção do herbicida Paraquat na argila foi maior, evidenciando que dificilmente ocorrerá lixiviação deste herbicida, uma vez que o mesmo se encontra praticamente inativo na superfície da argila. No entanto, para o herbicida Propazina a lixiviação pode ocorrer devido a menor adsorção deste herbicida na superfície da argila.

#### Abstract

It was studied the sorptive behavior of the Propazine, s-triazine herbicide and the cationic herbicide Paraquat in clay. The isotherms of adsorption and desorption were evaluated by the mathematical model of Freundlich, with the aim to compare the values of adsorption and desorption of a polar basic herbicide (Propazine) with a cationic herbicide (Paraquat). The clays used were of type montmorillonite, SWY-1. The results showed the adsorption of Paraquat was greater than the adsorption of Propazine because of the fact that Paraquat is a cationic herbicide and exchanges cations more easily with the surface of the clay than the herbicide Propazine.

#### REFERÊNCIAS

- 1 SHERMA, J. Pesticides. *Analytical Chemical*, v. 65, p. 40R-54R, 1993.
- 2 KHAN, S.V. *Pesticides in the soil environmental*. New York: Elsevier Scientific, 1980. 342 p.
- 3 MORAES, S.L.; REZENDE, M.O.O. Comportamento sorativo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácido húmico. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 8, p. 157-170, 1998.
- 4 COX, I.; HERMOSH, M.C.; CORNEJO, J. Interactions of methomyl with montmorillonites. *Clays Minerals*, v. 29, p. 767-774, 1994.
- 5 BOSETO, M.; ARFAIOLI, P.; FUSI, P. Interactions of alachlor with montmorillonites. *Soil Sci.*, v. 155, p. 105-113, 1993.
- 6 KUCKUK, R.; HILL, W.; NOLTE, J.; DAVIES, A. N. Preliminary investigations into the interactions of herbicides with aqueous humic substances. *Pesticides Sci.*, v. 51, p. 450-454, 1997.
- 7 SANTOS, P.S. *Ciência e tecnologia das argilas*. São Paulo: E.Bücher, 1989. 2 v.
- 8 GOMES, C.F. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 128 p.
- 9 CAVALHEIRO, C.C. *Estudo das interações de corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão*. São Carlos, 1995. 208 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 10 YARIV, S. Modern approaches to wettability: theory and applications. In: SCHRODER, M.E., LOEB, G. (Ed.). *Wettability of clay minerals*. New York: Plenum Press, 1992. 250 p.
- 11 GESSNER, F., SCHMITT, C.C., NEUMAN, M.G. Time-dependence spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays. 1 methylene blue and neutral red on montmorillonite and hectorite. *LANGMUIR*, v. 10, p. 3749-3755, 1994.
- 12 CALVET, R. Adsorption of organic chemical in soil. *Environ. Health Perspect*, v. 83, p.145-177, 1989.
- 13 VAN OLPHEN, H.; FRIPAT, J.J. (Ed.). *Data handbook for clays materials and other non-metallic minerals*. Oxford: Pergamon, 1979. 450 p.
- 14 THE AGROCHEMICALS handbook. 2<sup>nd</sup> ed. Nottingham: The Royal Society of Chemistry, 1987. p. A111 e A369.
- 15 THE PESTICIDE manual. 10<sup>th</sup> ed. Surrey: The British Crop Protection Council, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995. p. 271-4 e 913-4.

#### **AGRADECIMENTOS**

As autoras agradecem ao Prof. Dr. Fergus Gessner, do Instituto de Química de São Carlos - USP, por ceder gentilmente a amostra de argila. Agradecem, também, ao apoio financeiro das agências CAPES e CNPq. Solange Leite de Moraes agradece à FAPESP pela bolsa concedida.