

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200021>

Estudo da adsorção/dessorção de 2,4-D em solos usando técnica cromatográfica

Study of the adsorption/desorption of the 2,4-d in soils using chromatographic technique

Ozelito Possidônio de Amarante Junior^I; Natilene Mesquita Brito^{II}; Teresa Cristina Rodrigues dos Santos^I; Maria Lúcia Ribeiro^{II}

^IDepartamento de Tecnologia Química - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - UFMA - 65.080040 - São Luís - MA - Brasil

^{II}Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

Este trabalho estudou a adsorção e a desorção do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo da região de Urbano Santos - MA. A região possui campos de cultivo de eucaliptos para obtenção de celulose. Para a limpeza dos campos, antes da plantação e nos primeiros 12 meses de plantio, são aplicados herbicidas, dentre os quais destacamos o 2,4-D. A isoterma de Freundlich foi utilizado como modelo para este estudo e a concentração de 2,4-D foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), acompanhada de ensaios de recuperação para garantir a confiabilidade dos dados obtidos na investigação de adsorção/dessorção. Os resultados indicaram que o 2,4-D apresenta maior adsorção à matéria orgânica do solo estudado, quando comparado a outros tipos de solo, o que pode resultar em pequena diminuição em sua tendência de lixiviação e de degradação microbiológica. Entretanto, este herbicida apresenta elevado potencial de lixiviação quando comparado a outros pesticidas.

Palavras-chave: 2,4-D; adsorção/dessorção, cromatografia líquida

ABSTRACT

This research studied the adsorption and the desorption of the herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in soil from Urbano Santos - MA. The region has eucalyptus crops, and they will be used for attainment of cellulose. Herbicides, namely 2,4-D, are used for clean the fields before the plantation and in the firsts 12 months. The Freundlich isotherm was used as model for this study, and the 2,4-D concentration was determined through high performance liquid chromatography (HPLC). This determination was studied by recoveries assays. The results suggest the 2,4-D to show bigger adsorption at organic mater of studied soil that others kinds of the soils. This can results in lower tendency of leaching and degradation, but the herbicide shows high potential of leaching when compared with others pesticides.

Keywords: 2,4-D; adsorption/desorption, liquid chromatography

Introdução

O potencial de acúmulo e transporte de resíduos de pesticidas no solo são elucidados através de alguns ensaios, destacando-se, dentre eles o ensaio de adsorção/desorção⁷. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) descreve a realização deste ensaio utilizando substâncias radiomarcadas (¹⁴C)⁵. Entretanto, estes testes apresentam inconvenientes, tais como uso de substâncias radioativas, dificuldades de importação dos compostos e alto custo. O teste de adsorção/desorção pode, atualmente, ser realizado, aplicando-se técnicas cromatográficas para a quantificação do composto em estudo¹. Geralmente, utilizam-se as isotermas de Freundlich ou de Langmüir, como modelos no entendimento do comportamento do composto³. Para o como modelo de Freundlich, usa-se a equação⁷:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k_d + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (1)$$

Onde: x é a quantidade da substância adsorvida pelo solo (g); m é a massa do solo (g); k_d é o coeficiente de sorção ou coeficiente de distribuição (quantidade da substância adsorvida pelo solo para $C_e = 1$ mg/mL); $1/n$ é o fator de linearidade da isoterma; C_e é a concentração da substância na solução final em equilíbrio com o solo (mg/mL).

Estes estudos são importantes na predição do comportamento de poluentes orgânicos, estimando-se sua capacidade de mobilidade no solo e, portanto, do risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas⁴. Destacam-se, dos contaminantes orgânicos, os pesticidas, uma vez que o mercado mundial de tais substâncias continua crescendo verticalmente, mesmo em face de novas formas de agricultura¹.

Os pesticidas clorofenoxiácidos constituem uma importante classe de herbicidas⁸. Muitas vezes, estes herbicidas apresentam longo tempo de atividade residual em solos e águas, persistindo por vários meses devido à sua baixa atividade microbiológica⁹. Entretanto, alguns herbicidas da classe

dos ácidos fenólicos possuem baixa persistência no solo, estando presentes por, aproximadamente, 2 semanas após a aplicação. Os herbicidas desta classe se degradam facilmente em água, por ação da luz solar e de microorganismos⁶. O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um membro desta classe, sendo um herbicida altamente seletivo, sistêmico e pós-emergente¹¹.

Devido ao uso ainda bastante difundido do citado pesticida e aos efeitos que causa no ambiente e à saúde humana, torna-se necessário o entendimento de suas interações com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte. Neste trabalho, estudou-se a adsorção/dessorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo de campos de cultivo de eucaliptos da região de Urbano Santos - MA.

Material e Métodos

Sistema cromatográfico

O sistema cromatográfico (Waters, Milford, MA, USA) consistiu de um sistema controlador de solventes (Modelo 501) com detector de UV com comprimento de onda variável (Modelo 486), um injetor Rheodine e um integrador (Modelo 746). Utilizou-se coluna LiChrospher 100 RP-18 (125 x 4mm I.D., 5 mm), adaptada a uma coluna de guarda LiChrocart (ambas Merck). A análise foi efetuada a 230 nm, usando fase móvel metanol/tampão formiato de amônio 5 mmol/L (pH 4.5) (50:50, v/v), modo isocrático com fluxo de 0,7 mL/min. Todos os solventes e soluções usadas foram previamente filtrados e desgaseificados por ultrassonificação. A otimização do método foi descrita para a análise de 2,4-D e seu principal produto de degradação em amostras de solo¹.

Reagentes

Ácido fórmico (Synth, 85%), Formiato de amônio (Vetec, 98%), ácido sulfúrico (Merck, 98%) foram de grau analítico. Metanol e diclorometano (ambos Mallinckrodt) foram de grau cromatográfico. A solução tampão foi obtida pela dissolução de formiato de amônio (0,3153 g = 5 mmol) em água (1 L), o pH foi ajustado para 4,5 com ácido fórmico. O padrão de referência de 2,4-D foi obtido de Dr. Ehrenstorfer (Augsburg-German). As soluções padrão foram preparadas pela solubilização do composto em metanol, sendo estocadas a -18°C até o uso.

Estudo de recuperação

O solo foi mantido em contato com 10 mL de água deionizada por 24 h, sob agitação em agitador orbital. A água foi decantada e filtrada em papel Whatman nº 1. Soluções padrão do herbicida foram preparadas, com a solução resultante, em três diferentes concentrações (0,1; 5,0 e 10,0 mg/L). O estudo de recuperação foi efetuado, comparando-se as áreas dos picos obtidos no sistema cromatográfico descrito com o gráfico de calibração obtido com padrões em solução metanólica.

Adsorção

Para a realização deste estudo, soluções de 2,4-D (0,1; 1,0; 5,0 e 10,0 mg/L) foram mantidas em contato, por 24 h, com 1 g do solo estudado, sob agitação em agitador orbital. O sobrenadante foi separado por decantação e filtrado em papel Watman nº 1, sendo analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As áreas dos picos observados para o herbicida foram

comparadas com aquelas obtidas no gráfico de calibração.

Dessorção

10 mL de água deionizada foram adicionados ao resíduo do estudo de adsorção, para o estudo da dessorção, mantendo-se em contato por 24 h sob agitação em agitador orbital, sendo efetuado o mesmo procedimento de separação e análise descrito no estudo de adsorção.

Resultados e Discussão

As propriedades físico-químicas do solo estudado são apresentadas na [Tabela 1](#). O processo de adsorção de pesticidas em solos tem sido relacionado à presença de matéria orgânica no solo³. Isto se deve principalmente à interação dos compostos orgânicos com moléculas apolares, condição que se observa geralmente em compostos aplicados como pesticidas. Entretanto, alguns destes compostos apresentam um caráter ácido-base, como é o caso do herbicida 2,4-D, onde o pH do meio define a forma em que a substância se apresenta no ambiente. No solo estudado, o pH favorece a dissociação do 2,4-D, tornando-o mais polar e, portanto, mais solúvel em água, favorecendo a lixiviação do composto através do solo. Entretanto, o conteúdo de matéria orgânica (MO) relativamente elevado pode favorecer a retenção do composto através da adsorção das moléculas de 2,4-D à MO, que diminui a mobilidade através do solo, cabendo ressaltar que a forma dissociada do composto poderá ser menos adsorvida, uma vez que estará como espécie negativamente carregada, sofrendo pouca atração pelos ácidos húmicos ou pelos sítios negativos dos silicatos naturalmente presentes no solo. A elevada concentração de metais, como ferro, pode, no entanto, diminuir a mobilidade do composto pela formação de sais pouco solúveis.

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do solo estudado

Parâmetro	valores
PH	3,93
Matéria orgânica (%)	6,71
Fósforo (mg/g)	0,002
Potássio (mg/g)	0,8
Cálcio (mg/g)	7,23
Magnésio (mg/g)	1,49
Alumínio (mg/g)	2,76
Ferro (mg/g)	27,05
Manganês (mg/g)	0,24

Os percentuais de recuperação, bem como os respectivos coeficientes de variação (CV), para as três soluções aquosas do herbicida, são apresentados na [Tabela 2](#). Observou-se que estes valores se encontram em conformidade com o descrito na literatura para a análise de resíduos de pesticidas¹⁰: média de recuperação entre 70 e 120% e CV <20%. Neste caso, o método empregado se mostrou bastante sensível e apresentou Limite de Detecção (LD) de 0,05 mg/L para a água estudada. Este valor de LD foi estimado a partir do procedimento estatístico descrito por Thier & Zeumer¹⁰. Baseado nos valores obtidos no estudo de recuperação, pôde-se assegurar a confiabilidade dos

dados obtidos, substituindo-se o método descrito pelo IBAMA, que utiliza substâncias radiomarcadas, pelo método cromatográfico.

Tabela 2—Recuperações médias e coeficientes de variação (CV) para água mantida em contato com o solo por 24 horas

	Fortificação	n	Recuperação (%)	CV (%)
2,4-D	0,1	3	94	9,8
	5,0	3	98	5,0
	10,0	3	99	5,6

A [Figura 1](#) apresenta um cromatograma típico para 2,4-D, obtido neste estudo de adsorção.

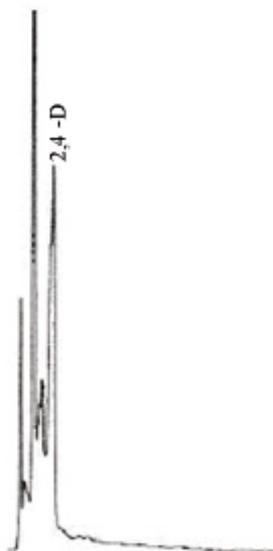


FIGURA 1—Cromatograma do sobrenadante do estudo de adsorção. Solução adicionada: 5mg/l; coluna: C18; fase móvel: metanol/tampão formiato em pH 4,5 (1:1, V/V); detecção: 230 nm.

O resultado da adsorção e dessorção de 2,4-D em solo do município de Urbano Santos, Maranhão, é apresentado na [Figura 2](#).

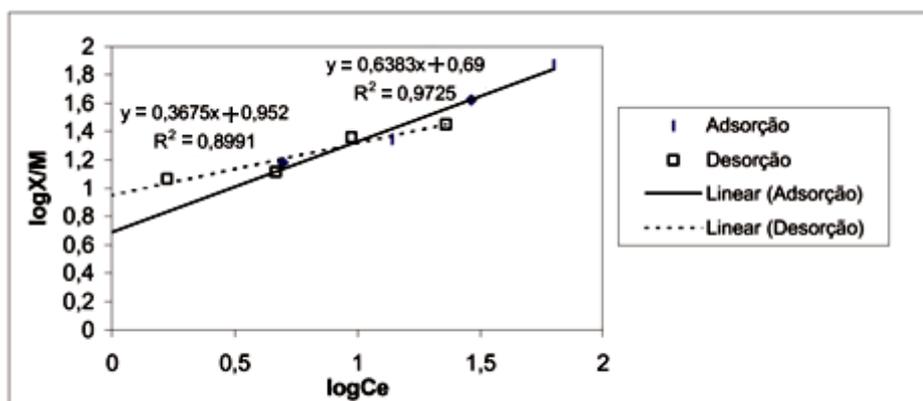


FIGURA 2—Curva de adsorção para 2,4 - D em solo de Urbano Santos - MA.

Observou-se, para a adsorção, um coeficiente de distribuição (K_d) de 4,90 que, para o teor de matéria orgânica obtido no solo (M.O. = 6,71%), forneceu $K_{OC} = 126$. Estes resultados foram superiores aos valores da literatura³, sugerindo que, além da interação do herbicida com o solo depender da natureza química dos compostos orgânicos presentes, deve-se avaliar a influência do teor e da natureza dos compostos inorgânicos, principalmente dos íons metálicos que possam eventualmente complexar com o herbicida. Estudo realizado em solo com pH 6,9, em que o composto se encontra totalmente dissociado¹², encontrou k_d superior a 80, indicando que a adsorção sofreu uma influência maior das espécies polares e iônicas que de espécies de baixa polaridade. Entretanto, os valores obtidos no solo aqui em estudo são considerados baixos quando comparados à outros compostos, indicando que o herbicida tende a ser lixiviado. O K_d encontrado no estudo de dessorção é de 8,95, sugerindo que o composto apresenta maior tendência em sofrer este processo.

Entretanto, cabe ressaltar que a adsorção e a dessorção não ocorrem de modo isolado, e que processos paralelos podem causar a fixação do composto no solo após sua reação com grupos funcionais das substâncias húmicas do solo, como descrito por Barceló e Hennion³. Processos de volatilização podem, ainda, diminuir a concentração de composto no solo¹².

Conclusões

Os resultados indicam que o 2,4-D apresenta maior adsorção ao solo estudado, quando comparado a outros tipos de solo, o que pode resultar em pequena diminuição em sua tendência de lixiviação e de degradação microbiológica. O grau de dissociação, que está relacionado ao pH do solo, pode, também, influenciar os processos de sorção nos solos¹³. No caso do 2,4-D, em pH aproximadamente igual a 4,0, têm-se em torno de 90% das moléculas na forma dissociada, o que aumenta a polaridade do composto e sua solubilidade na água, favorecendo o processo de dessorção.

Agradecimentos

Ao CNPq e à CAPES, pela concessão das bolsas de estudo, à CAPES, pelo projeto PROCAD, e à Comercial Agrícola Paineiras, pela obtenção das amostras de solo.

Referências bibliográficas

- 1 AMARANTE JÚNIOR., O. P. de; SANTOS, T. C. R. dos; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades , toxicidade, usos e legislação. *Quím. Nova*, (No prelo). [[Links](#)]
- 2 AMARANTE JÚNIOR., O. P. de; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L.; BARCELÓ, D. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. *J. Environ. Monit.*, [Submetido]. [[Links](#)]
- 3 BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. In: _____. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*. Amsteram: Elsevier, 1997. 542p. [[Links](#)]
- 4 BRITO, N. M.; AMARANTE JÚNIOR., O. P. de; ABAKERLI, R.; SANTOS, T. C. R. dos; RIBEIRO, M. L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas R.. Tec. Cient.*, (No prelo). [[Links](#)]
- 5 IBAMA. *Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E.2 - Teste para a avaliação da mobilidade*. IBAMA: Brasília DF, 1990. [[Links](#)]
- 6 KAMRIN, M. A. *Pesticides profile: toxicity, environmental impact, and fate*. Nova Iorque: Lewis. 1995. p.299-309. [[Links](#)]
- 7 LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H. Y.; GALHIANE, M. S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solos. I. Determinação da adsorção/dessorção. *Pesticidas R.. Tec. Cient.*, v.4, p.39-48, 1994. [[Links](#)]
- 8 SANCHEZ-BRUNETE, C.; GARCIA-VALCARCEL, A. I.; TADEO, J. L. Determination of residues of phenoxi acid herbicides in soil and cereals by gas chromatography-ion trap detection. *J. Chromatogr. A.*, v.675, p.213-218, 1994. [[Links](#)]
- 9 SANTOS, T.C.R., ROCHA, J.C., BARCELÓ, D. Determination of rice herbicides, their transformation products and clofibric acid using on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography with diode array and... *J. Chromatogr. A*, v.879, p.3-12, 2000. [[Links](#)]
- 10 THIER, H.-P.; ZEUMER, H.; *Manual of pesticide residue analysis*. v. 1. New York: VCH, 1987. p.37-44. [[Links](#)]
- 11 TOMLIN, S. (ed.) BRITISH Crop Protection Council. *The Pesticide Manual: incorporating the agrochemicals handbook*. 10 ed. 1994. 1341p. [[Links](#)]
- 12 VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S. do; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. de O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Quím. Nova*, v.22, p.305-308, 1999. [[Links](#)]
- 13 WELP, G.; BRUKMMER, G. W. Effects of organic pollutants on soil microbiol activity: the influence of sorption, solubility and speciation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v.43, p.83-90,

1999. [[Links](#)]

Recebido em 25.01.2002

Aceito em 19.03.2002