

# Estudo das isothermas de adsorção de pesticidas bupiridílios em sedimentos de rio utilizando-se MSWV e Au-ME

Djenaine De Souza (PQ)\*, Maria R. C. Silva (PG) e Sergio A. S. Machado (PQ)

GMEME - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx.P. 780, 13560-970, São Carlos, SP, e-mail: djenaine@iqsc.usp.br.

Palavras Chave: isothermas de adsorção, múltipla voltametria de onda quadrada, pesticidas bupiridílios.

## Introdução

O estudo das isothermas de adsorção de pesticidas, em solos e sedimentos de rio, é muito interessante por que possibilita uma investigação dos possíveis impactos ambientais do uso abusivo de pesticidas, bem como a contaminação das fontes de águas naturais e peixes.

Em função da ausência de quaisquer trabalhos utilizando-se técnicas voltamétricas para estudos de adsorção dos pesticidas paraquat e diquat em solos, a múltipla voltametria de onda quadrada (MSWV) aliada ao uso de microeletrodo de ouro (Au-ME) foi utilizada para um estudo das isothermas de adsorção destes pesticidas em amostras de sedimentos do Rio Mogi-Guaçu, São Paulo, comparando os resultados aqui obtidos com aqueles publicados utilizando-se técnicas cromatográficas e espectroscópicas.

## Resultados e Discussão

As otimizações, experimentais e voltamétricas, foram realizadas e as melhores condições para redução destes pesticidas foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> com pH ajustado para 6,0 e frequência de aplicação dos pulsos de potencial de 250 s<sup>-1</sup>, amplitude de pulsos de 50 mV, incremento de varredura de 2 mV e 8 pulsos de potencial dentro de cada degrau da escada de potenciais. Nestas condições cada um dos pesticidas, apresentou dois picos de redução bem definidos, com características de processo redox totalmente reversível.

Curvas de recuperação foram obtidas para cada amostra de sedimento preparada com cada concentração determinada de pesticida utilizando-se o método de adição de padrão no intervalo de 1,30 a 3,86 µg mL<sup>-1</sup> (0,5 a 1,5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>), seguindo-se a determinação da concentração de pesticida na solução resultante (concentração no equilíbrio) pela extrapolação da curva analítica correspondente e medida por MSWV e Au-ME e os parâmetros previamente definidos. A quantidade de pesticida adsorvida pelas amostras de sedimentos foi calculada pela diferença entre as concentrações no equilíbrio e as concentrações utilizadas para o procedimento de adsorção. Os dados experimentais obtidos com a adsorção dos pesticidas em diferentes concentrações e em duas amostras de sedimentos foram avaliados

segundo-se os modelos de isothermas de Langmuir (isoterma linear) e de Freundlich. A Tabela abaixo apresenta os valores das constantes obtidas<sup>1</sup>.

**Tabela 1:** Valores obtidos para os coeficientes de distribuição ( $K_d$ ), capacidade de adsorção ( $K_f$ ), grau de linearidade das isothermas ( $n_f$ ), constante de matéria orgânica ( $K_{OM}$ ) e constante relacionada ao carbono orgânico ( $K_{OC}$ ), para o paraquat e diquat nas duas amostras de sedimentos (Sed. 1 e Sed. 2)

	Paraquat		Diquat	
	Sed. 1	Sed. 2	Sed. 1	Sed. 2
$K_d$ (L Kg <sup>-1</sup> )	4,23	2,40	1,31	1,34
$K_f$ (L Kg <sup>-1</sup> )	2,31	2,67	3,53	3,52
$n_f$	1,04	0,92	0,66	0,68
$K_{OM}$ (%)	63,61	43,32	19,73	24,26
$K_{OC}$ (%)	109,66	74,69	34,01	41,82

Observou-se que o paraquat e o diquat apresentaram baixa adsorção nas amostras utilizadas com coeficientes de distribuição menores que cinco. ( $K_d < 5$ ). Além disto, observou-se que o paraquat teve uma maior afinidade pelas amostras utilizadas que o diquat.

O aumento dos níveis de matéria orgânica e carbono orgânico promoveu um aumento nos valores de  $K_d$  e conseqüentemente, um aumento nos valores das constantes de matéria orgânica ( $K_{OM}$ ) e constante de carbono orgânico ( $K_{OC}$ ). Todos os resultados obtidos mostraram que as isothermas obtidas são do tipo "L", indicando que os sedimentos tem uma média afinidade pelos pesticidas, e não ocorre competição entre o sedimento e o eletrólito utilizado pelos sítios de adsorção das amostras.

## Conclusões

Os estudos das isothermas de adsorção confirmaram a praticidade e viabilidade da metodologia proposta, fornecendo uma importante ferramenta para avaliar o comportamento destes pesticidas em solos e sedimentos. Este procedimento pode ser também utilizado para investigar os impactos ambientais resultantes do uso abusivo deste tipo de pesticida, bem como a contaminação de águas naturais e peixes. Adicionalmente, o emprego da MSWV aliada ao uso de Au-ME se mostrou como uma ferramenta para análises de rotina com uso simples e barato, sem perda da sensibilidade e precisão.

## Agradecimentos

CNPq e FAPESP (Proc. 03/12926-3)

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>1</sup> De Souza, D.; Chagas, M. R.; Machado, S. A. S.; *Anal. Chim. Acta*, **2006**, submetido.