ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CARBENDAZIM EM BANANA.

Bibiana Karling Martini, CNPq [1]; Marcelina Ovelar Solaliendres[2].
bibiana.quimica@gmail.com[1]; marcelina@uems.com.br[2].

Resumo

Os estudos sobre adsorção do herbicida carbendazim em farinha de casca e polpa de banana foram realizados em meio de cloreto de cálcio como agente ativante e diferentes tempos de contatos, nas temperaturas de 25 e 10 ºC. Para isso, 25 mL das soluções de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, contendo 40, 80, 120, 160 e 200 mg mL^{-1} de carbendazim foram adicionadas separadamente em uma célula eletroquímica contendo aproximadamente 0,1000 g das farinhas. Após agitação magnética a concentração do carbendazim em equilíbrio foi obtida por voltametria cíclica, fazendo relação direta da corrente de oxidação com a concentração de carbendazim livre. Os resultados foram ajustados ao modelo matemático de Langmuir e os valores de $1/q_m$ e $1/K_Lq_m$ foram obtidos a partir do coeficiente angular e linear da reta, respectivamente. Em adição foi calculada a energia livre de adsorção e a constante adimensional R_L

.

Palavras-chave

Isoterma de Langmuir. Herbicida. Voltametria cíclica.

Introdução

Pesticidas são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos. A poluição às fontes de água ou no solo pode ocorrer por sua aplicação direta, ou quando estes resíduos tóxicos são carregados pela água ou pelo vento antes que eles possam ser absorvidos, ou também pelo descarte de embalagens de agrotóxicos em lugares não apropriados. Desta forma é importante que se conheçam os fenômenos que ocorrem com esses compostos no meio ambiente.

A adsorção é um método bem conhecido para remover substâncias indesejadas de águas e solos contaminados, e são descritas por isotermas de adsorção. Isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade da espécie química adsorvida pela fase sólida e a quantidade remanescente na solução, quando se alcança o equilíbrio a temperatura constante. Existem vários modelos de isotermas que são consideradas importantes no processo de adsorção, como por exemplo, as isotermas de Langmuir[1] e Freundlich[2].

O carbendazim é um fungicida da classe química dos carbamatos com ampla atividade sistêmica, sendo utilizados para culturas de citros, feijão, soja e trigo. Esse composto possui alta temperatura de fusão e solubilidade em água de 6,11 μg/mL [3]. O fungicida Benomil é rapidamente convertido a carbendazim no meio ambiente, com tempo de meia vida de 2 e 19 horas em água e solo. Assim, a água e o solo podem ser facilmente contaminados com resíduo de carbendazim. A Figura 1 mostra a fórmula estrutural do carbendazim .

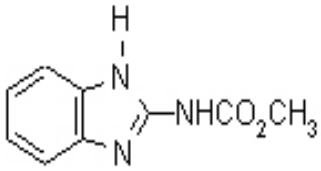

Figura 1. Fórmula estrutural do carbendazim.

O estudo da adsorção do carbendazim em solos tropicais feito por Carbo e colaboradores mostrou uma correlação com o conteúdo de matéria orgânica. Em outro estudo Berglof e colaboradores investigaram a adsorção do carbendazim em solo vietnamita. Foi observado que a adsorção do carbendazim depende do conteúdo de minerais argilosos e matéria orgânica, podendo permanecer imobilizado no solo por um longo período de tempo devido à interação com os colóides do solo. Paszko mostrou que o processo de adsorção do carbendazim em diferentes tipos de solo foi dependente do tempo e apresentaram um bom ajuste a isoterma de Freundlich. Giry e colaboradores utilizaram a adsorção do carbendazim nas argilas e carvão ativado para remoção do fungicida em frutas. Foi obtido um bom ajuste a isoterma de Langmuir, removendo 45% do carbendazim nas frutas.

Por outro lado, não há relato na literatura de estudos de adsorção do carbendazim em culturas onde ele é aplicado. Sendo assim, a adsorção do carbendazim em casca e polpa de banana irá possibilitar fazer uma avaliação dos mecanismos de atuação deste fungicida em fruta. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi investigar a adsorção do carbendazim em banana.

Materiais e Métodos

As farinhas utilizadas neste estudo foram feita à partir da casca e polpa da banana. Primeiramente secou-se as cascas de banana em estufa por 24 horas à 60°C, e a polpa à 180°C por 5 horas. Em seguida ambas foram trituradas com o auxílio de um liquidificador e

peneiradas em peneira industrial de 80 mesh. As isotermas de adsorção foram obtidas colocando cerca de 0,1000 g de farinha em uma célula eletroquímica contendo 25 mL de uma solução de $CaCl_2$ 0,1 mol L^{-1} com carbendazim na concentração de 40, 80, 120, 160 e 200 mg mL^{-1}. As amostras foram submetidas a agitação magnética e a concentração do carbendazim em equilíbrio foi relacionada as correntes registradas em um voltamograma cíclico antes da adição das farinhas. As análises foram feitas em triplicata e o tempo de adsorção máximo considerado quando o pico de oxidação desapareceu. Nos experimentos a 10 e 25 ºC, a concentração de carbendazim foi de 120 mg mL^{-1}.

Para realização das medidas eletroquímicas utilizou-se o potenciostato/ galvanostato AUTOLAB PGSTAT 12 (Eco Chemie), acoplado a um computador que dispõe do programa AUTOLAB SOFTWARE ECOCHEMIE e ORIGIN para o tratamento dos dados. Como eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo modelo Cv/5-80.5, prata cloreto de prata (Ag/AgCl) modelo R682A/5-80 como eletrodo de referência e placa de platina modelo Pt/5-80.P como eletrodo auxiliar, todos da Analion. O eletrodo de carbono vítreo foi polimento com suspensão de alumina em uma politriz motorizada até se obter uma superfície espelhada, antes de cada experimento.

A quantidade de pesticida adsorvido por unidade de massa de farinha, qe, foi calculado pela equação (2).

$$q_e = \frac{V(I_0 - I_e)}{m} \qquad (2)$$

Onde V é o volume da solução do pesticida em mL, I_0 e I_e são as correntes de oxidação inicial e em equilíbrio do carbendazim em µA , respectivamente, e m é a massa da farinha em g. Na eq.(2), q_e é a quantidade de pesticida adsorvido por unidade de massa de farinha (mg g^{-1}).

Discussão dos Resultados

Antes do estudo das isotermas determinou-se o tempo mínimo necessário para que a adsorção ocorra. A Figura 2 mostra o decréscimo das correntes de picos em função do tempo de contato. Pode-se observar que a adsorção do carbendazim é rápida e para tempo de 15 minutos a corrente de oxidação praticamente caiu à zero para a farinha da polpa, enquanto para a farinha da casca o tempo de adsorção máximo foi em torno de 40 minutos. Para cada tipo de farinha foram realizados experimentos variando a concentração de carbendazim na

solução, com o intuito de obter melhor linearidade entre a quantidade adsorvida de farinha pela concentração de carbendazim livre.

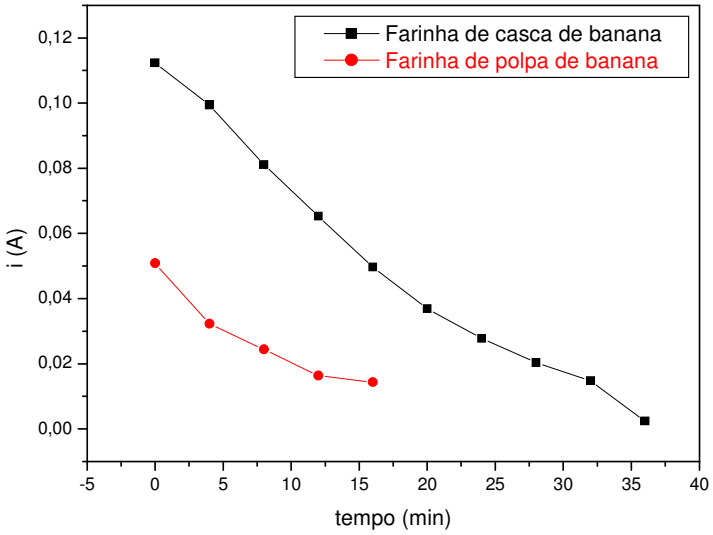

Figura 2: Corrente de oxidação em função do tempo necessário para adsorção.

Na Tabela 1 encontram-se os valores de massa da farinha e concentração de carbendazim escolhido por apresentaram melhor linearidade no gráfico descrito pela seguinte equação:

$$\frac{Ie}{qe} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{Ie}{q_m}$$

Onde I*e* é a corrente lida para cada tempo de adsorção (µA); qe é a quantidade de carbendazim adsorvido (g), q_m e a adsorção máxima para uma monocamada e K_L é a constante que relaciona a intensidade de adsorção (mL g^{-1}). A intersecção e a inclinação do gráfico Ie/qe versus Ie nós da o valor de K_L e q_m , respectivamente.

Tabela 1: Parâmetros selecionados para a adsorção de carbendazim em farinhas a 25^0 C.

Parâmetros	**Valor selecionado**	
	Casca	**Polpa**
Concentração de CBZ/ mg mL^{-1}	120	120
Massa da farinha/ g	0,1013	0,1019

Com esses valores fixados, partimos para a variação de temperatura, onde, podemos mostrar a cinética da reação pelo gráfico de corrente de oxidação vs tempo de contato, como o mostrado pela figura 3. Observamos no mesmo que a adsorção do carbendazim é lenta, chegando ao tempo de máximo de 168 horas.

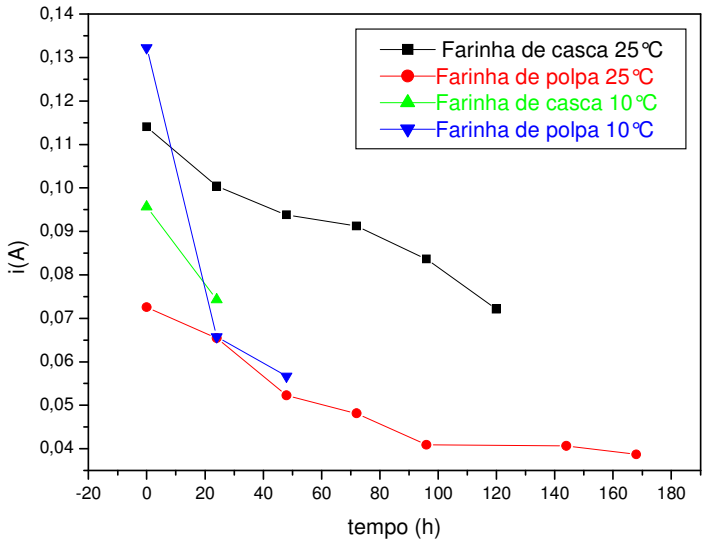

Figura 3: Corrente de oxidação em função do tempo necessário para adsorção.

De acordo com a literatura a adsorção é um processo de transferência de moléculas da solução para a superfície do sólido. A partir de isotermas pode-se estimar o mecanismo de adsorção e a natureza da interação entre o carbendazim e as farinhas. Para tratamentos matemáticos a isoterma de Langmuir apresenta certa linearidade em relação à adsorção do carbendazim por grama de banana. Todas as constantes obtidas estão representadas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de Langmuir para a adsorção de carbendazim em farinha casca e polpa a 10 e 25°C

Farinhas	**Parâmetros de Langmuir 10ºC**				**Parâmetros de Langmuir 25ºC**			
	K_L mL mg^{-1}	q_m mg g^{-1}	ΔG_{ads} kJ mol^{-1}	R_L	K_L mL mg^{-1}	q_m mg g^{-1}	ΔG_{ads} kJ mol^{-1}	R_L [1]
Casca	0,015	62,81	9,863	0,357	0,014	56,465	10,506	0,366
Polpa	0,054	411,52	6,872	0,134	0,016	56,53	10,235	0,342

Pode-se observar nessa Tabela, que o valor de K_L é maior para a farinha polpa (10°C), indicando maior intensidade de adsorção. Em relação a quantidade máxima de farinha adsorvida,q_m, o maior valor também foi obtido para a farinha polpa (10°C). Esse resultado comprova que a melhor temperatura para a adsorção é a 10°C com a farinha de polpa.

Conclusão

O valor de K_L indica que a estrutura molecular da casca e da polpa de banana, onde o carbendazim foi estudado, influencia na sua adsorção e que o processo de adsorção é considerado favorável (R_L<1). O valor do parâmetro termodinâmico (ΔG_{ad}) sugere adsorção não espontânea do carbendazim nas farinhas. O valor de concentrações livre de carbendazim podem ser medidos com sucesso com a técnica de voltametria cíclica.

Agradecimentos

CNPq.

Referências

[1]. Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the Americam Chemistry, v.38, p. 2221-2295, 1916.

[2]. Freundlich, H. Concerning adsorption in Solutions.Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Stochiometrie and Verwandtschoftslehre. v.57, p. 385-470, 1906.

[3]. Ni, N.; Sanghvi, T.; Yalkowski, S.H, Solubilization and preformulation of carbendazim; international journal of pharmaceutics.244(2002)99-104.