APLICAÇÃO DA CINÉTICA QUÍMICA À DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS INCUBADOS NO SOLO

Arnaldo Antonio Rodella

1. Introdução

Diz–se que em ciência um fenômeno só pode ser entendido se a ele for atribuído um número. Deste modo, aos dados de observação experimental se ajustam modelos que devem servir essencialmente como meio de previsão. Os parâmetros desses modelos caracterizam numericamente o fenômeno.

Quando se considera o comportamento de compostos orgânicos no solo está-se freqüentemente interessado no processo de transformação dos mesmos em função do tempo. Essa transformação pode corresponder em última análise à produção de CO_2, ou a produção de compostos intermediários, como no estudo da degradação de defensivos e herbicidas. Em química essas questões dizem respeito ao ramo da *cinética química,* que é a parte da química que se ocupa da velocidade com que as reações químicas ocorrem.

Em princípio, reações químicas podem ser estudadas em condições de laboratório, onde é possível se controlar cuidadosamente condições como temperatura, determinando-se precisamente as concentrações dos compostos envolvidos. Neste caso pode-se ajustar com relativa segurança modelos cinéticos, determinar constantes de velocidade e elucidar mecanismos de reação.

Em se tratando de degradação de matéria orgânica no solo, o fenômeno decorre da ação de microrganismos e assim, a aplicação de conceitos de cinética química, como freqüentemente ocorre na interpretação dos fenômenos naturais, é bastante complexa.

Modelos matemáticos podem ser determinísticos ou empíricos. Os primeiros são deduzidos a partir dos fundamentos científicos do fenômeno, atribuindo-se aos parâmetros do modelo um significado biológico, por exemplo. Nos modelos empíricos se busca apenas o melhor ajuste matemático aos dados experimentais.

2. Leis de velocidade

A velocidade de uma reação química é expressa em termos da variação da concentração de produtos ou de reagentes em função do tempo. Vários modelos de cinética são baseados em leis de velocidade.

A lei de velocidade de uma reação química é expressa pela equação matemática através da qual a velocidade de reação dy/dt, é relacionada às concentrações dos reagentes ou produtos. Para a reação $A + B \rightarrow C$, exemplos de leis de velocidade seriam

a) $- dy/dt = k [A]$

b $- dy/dt = k [A]^2$

c) $- dy/dt = k [A].[B]$

d) $dy/dt = k [C]$

e) $dy/dt = k$

..... etc

A lei de velocidade corresponde em geral a uma equação diferencial. À soma dos expoentes dos termos de concentração dá-se o nome de ordem. A ***ordem*** de uma reação é um parâmetro que deve ser estabelecido experimentalmente, não sendo dedutível dos coeficientes da equação da reação química.

Os exemplos **a** e **d**, se referem à leis de velocidade de primeira ordem, pois nas equações da lei aparecem apenas um termo de concentração elevado a potência 1. Quando as concentrações de reagentes aparecem na equação, usa-se sinal negativo pois as concentrações diminuem com o transcorrer do tempo. Os exemplos **b** e **c** são de leis de velocidade de segunda ordem.

A ordem da reação pode ser *zero*, exemplo **e**, quando independe de concentração de qualquer espécie, reagente ou produto. A ordem de uma reação também pode ser um numero fracionário.

3. Modelo de cinética de primeira ordem

O modelo de cinética de primeira ordem é mais simples dos modelos cinéticos geralmente empregados. Admitindo-se a reação: $\mathbf{B \rightarrow C}$, pode-se estabelecer de um modo bastante simplista que:

Tempo	[B] mol L^{-1}	[C] mol L^{-1}
0	A	0
t qualquer	(A-y)	y
Final da reação (tempo infinito)	0	A

Assim é possível estudar a cinética da reação monitorando-se tanto a formação do composto C, como o desaparecimento do composto B.

O modelo de primeira ordem estabelece que *a velocidade da formação de um produto num certo instante é proporcional à concentração do reagente remanescente naquele instante*. Assim, num tempo **t** qualquer, a variação da concentração do produto C, **dy,** em função da variação no tempo, **dt**, é expressa pela equação:

$$dy/dt = k\,(A-y)$$

A integração da equação diferencial citada leva à seguinte equação:

$$y = A\,[1-e^{(-kt)}]$$

Com a equação na forma integrada se quantifica a formação do produto em função do tempo.

Inicialmente vamos nos referir apenas ao produto C. Na equação dada, y é a concentração de C produzida em função do tempo de reação (t). O parâmetro A corresponde à máxima quantidade de C possível de ser produzida pela reação, que seria obtida num tempo infinito. Note-se que isso não é de se estranhar pois, baseando-se na reação dada, **A** corresponde tanto à concentração inicial do reagente **B** como à concentração final do produto **C**.

Rearranjando a equação anterior:

$$y-A = -A\,e^{(-kt)}$$

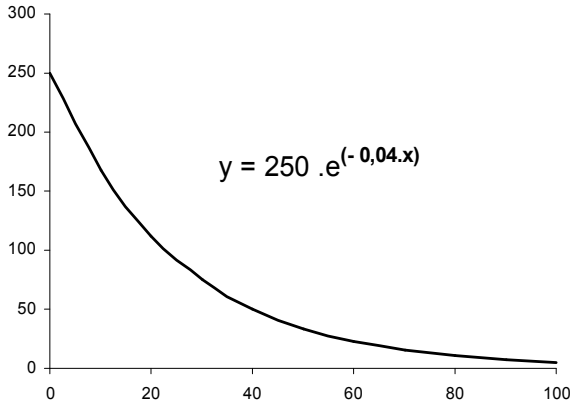
$$(A-y) = A\,e^{(-kx)}$$

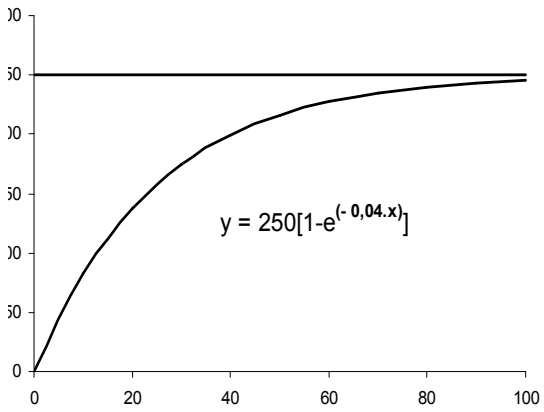
$$z = A\,e^{(-kt)}$$

Referindo-se agora apenas ao reagente B, pode-se denominar (A-y) como a concentração remanescente, z, do reagente B no tempo qualquer t. O parâmetro A neste caso não mais se refere à concentração do produto **C** num tempo infinito, mas sim a concentração inicial do reagente **B**.

Tanto numa situação como noutra o parâmetro k é o mesmo, denominado como a constante de velocidade da reação.

Em termos gráficos tem-se como exemplo:





As duas curvas refletem o *mesmo processo* que obedece a lei de primeira ordem, com constante de velocidade 0,04. O valor 250 pode corresponder tanto à concentração do reagente B como a concentração do produto final C. Uma curva é assintótica em relação ao valor zero de concentração de reagente B. Outra curva é assintótica em relação a 250, a contração máxima do produto C.

Uma das formas usualmente indicadas para se comprovar se uma reação química obedece à cinética de primeira ordem é verificar se ela se ajusta a forma linearizada da lei de velocidade de primeira ordem:

$$(A-y) = A\, e^{(-kx)}$$

$$\ln (A-y) = \ln A + \ln e^{(-kx)}$$

$$\ln (A-y) = \ln A - k.t$$

sendo: (A-y) = concentração de reagente B remanescente no tempo t = $[B]_t$

A = concentração inicial do reagente B = $[B]_o$

$$\ln [B]_t = \ln [B]_o - k.t$$

ou $$y = a - b.x$$

onde o coeficiente linear da reta é uma constante, logaritmo neperiano da concentração inicial de reagente e o coeficiente angu lar b é a constante de velocidade k.

Portanto se o logaritmo neperiano da concentração de reagente remanescente (variável dependente y) varia linearmente com o tempo de reação t, pode-se afirmar que a reação obedece ao modelo de cinética de primeira ordem e que o coeficiente angular da equação da reta obtida é a constante de velocidade de primeira ordem do processo.

Exemplo:

A hidrólise de um éster produz acido acético. A diferentes intervalos de tempo, são retiradas alíquotas da solução e tituladas com solução padrão de NaOH, gastando-se os seguintes volumes de titulante:

Tempo(s)	339	1242	2745	4546	∞
mL solução NaOH	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

Os cálculos cinéticos podem ser efetuados diretamente com os valores de volume de NaOH, não havendo necessidade de se calcular a concentração de ácido acético, pois:

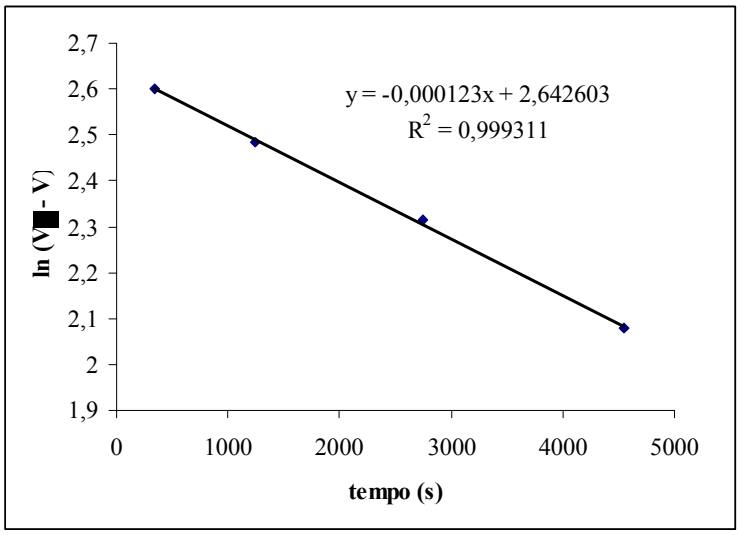
- os volumes de titulante gastos são proporcionais às concentrações de ácido acético presente nos respectivos tempos de coleta de amostra.
- o volume de titulante medido em tempo infinito é proporcional à concentração de ácido acético total produzido e também a concentração inicial do ester (reagente) presente no tempo zero.
- e finalmente o mais importante; V_∞ - V é proporcional à concentração de reagente remanescente em cada tempo

tempo (s)	ml de NaOH	$(V_\infty - V)$	ln $(V_\infty - V)$
339	26,34	13,47	2,600465
1242	27,8	12,01	2,48574
2745	29,7	10,11	2,313525
4546	31,81	8,00	2,079442
∞	39,81		

O valor de ln $(V_\infty$-V) se correlacionou bem ($R^2 = 0,999$) com o tempo t de reação, segundo uma equação linear derivada do modelo de cinética de primeira ordem. Diz-se então, que a hidrólise do éster obedece à cinética de primeira ordem. O coeficiente angular da reta corresponde a constante de velocidade de primeira ordem 0,000123 s^{-1}

O fato de se ter trabalhado com volumes de titulante afeta apenas o valor do coeficiente linear, o que não interessa.

Observe-se que neste caso o interesse era se determinar a constante de velocidade e a ordem reação de hidrolise do éster. Não foi empregada, portanto, a lei na forma integrada, para se ter idéia da formação de produtos da reação em função do tempo.



A magnitude da constante de velocidade reflete a velocidade do processo. Se um outro ester se hidrolisasse com uma constante k igual a 0,00098, por exemplo, poder-se-ia afirma que ele se hidrolisa cerca de oito vezes (0,00098/0,000123) mais rápido que o anterior.

4. Meia vida ($t_{½}$)

Defini-se meia vida de uma reação como o tempo necessário para que se transcorra 50% da mesma. Retomando a equação:

$$\ln [B]_t = \ln [B]_o - k.t$$

tem-se que a *meia vida* corresponde ao período de tempo necessário para que $[B]_o = [B]_t/2$ o que leva à expressão:

$$t_{½} = \ln 2/k$$

Para o exemplo discutido anteriormente:

$$t_{½} = \ln 2/0,000123 = 0,693/0,000123 = 5635 \text{ s} = 1,56 \text{ h}$$

5. **Avaliação da degradação de compostos orgânicos no solo**

Ensaios de respirometria são normalmente conduzidos medindo-se o CO_2 produzido durante a incubação de uma amostra de solo em diferentes períodos de tempo.

Solos são altamente complexos do ponto de vista físico e químico, a composição da comunidade microbiana é muito heterogênea e componentes abióticos são comumente rea-

tivos. Por tudo isso a aplicação de modelos de cinética é complicado. Os seguintes fatores em geral confundem a extrapolação de dados cinéticos:

- barreiras difusionais limitam ou impedem o contato entre microrganismos e os substratos orgânicos;
- muitas moléculas orgânicas estão sorvidas a argilas ou húmus e a cinética de degradação de substratos sorvidos pode ser muito diferente daquela do mesmo composto livre em solução;
- a presença de outras moléculas orgânicas que podem ser metabolizadas pelas espécies biodegradantes pode reprimir ou ativar a o consumo do composto testado;
- o suprimento de nutrientes inorgânicos, O_2 ou fatores de crescimento podem governar a velocidade de transformação e o processo será então regulado pela difusão desses nutrientes, ou pela velocidade de sua formação ou regeneração por outros elementos da comunidade;
- muitas espécies metabolizam os mesmos compostos orgânicos ao mesmo tempo e estas podem ter diferentes valores de Ks e Km para os substratos;
- certos microrganismos ao parasitar a população biodegradante podem governar o crescimento, tamanho e atividade da população responsável pela biodegradação;
- a cinética de sua degradação composto químico sintético ou poluente com baixa solubilidade em água pode ser completamente diferentes de compostos que estão na fase aquosa;
- células da população ativa podem estar sorvidas ou desenvolver microcolônias e a cinética do processo efetuadas por bactérias sorvidas ou microcolônias não é conhecido;
- muitos compostos orgânicos somente são consumidos após um período de aclimatação e não existem métodos para se prever o quanto esse período vai durar. Modelos cinéticos disponíveis ignoram esse período dea climatação.

Apesar das dificuldades ensaios de respirometria podem fornecer dados aos quais são ajustados modelos, podendo se inclusive se optar por um entre vários deles que são puramente empíricos, tais como:

$$y = A\ x^b$$

$$y = A\ x^b + C$$

$$y = ax^2 + bx + c$$

entre outros, apenas visando obter um melhor ajuste matemático, sem nenhuma justificativa ligada ao processo propriamente dito e sem atribuir nenhum significado específico para os parâmetros A, B, a, b, c.

A escolha de um modelo deve ser baseada em critérios coerentes, mas em muitos casos podem ser escolhidos por simples conveniência. Certos autores consideram que a questão é puramente matemática mesmo.

6. Aplicação do modelo de cinética deprimeira ordem

Em virtude de sua simplicidade o modelo de cinética de primeira ordem é bastante utilizado nos estudos de degradação de compostos orgânicos no solo.

Suponha-se que certa quantidade de resíduo orgânico seja misturada a um solo e incubado, determinando-se periodicamente o CO_2 evoluído. Conhece-se pela análise química do resíduo o seu teor de carbono orgânico.

A reação envolvida neste caso poderia ser representada por:

$$C_{orgânico} + O_2 + \text{microrganismos} \rightarrow CO_2 + H_2O$$

A lei de velocidade de primeira ordem seria, portanto expressa pela equação:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d[CO_2]}{dt} = k.[C_{organico*}]$$

ou seja, a velocidade de produção de CO_2 em determinado instante depende da quantidade do reagente carbono orgânico remanescente (*) naquele instante.

A dificuldade que se tem neste caso é que não se esta trabalhando com uma reação simples na qual o reagente e o produto possam ser relacionados, conforme mostrado anteriormente. Não se pode ter certeza aqui que todo "reagente", denominado aqui sob a designação pouco especifica *carbono orgânico* esteja efetivamente participando da reação de mineralização para produção de CO_2.

Na Tabela 1 tem-se um exemplo de resultados de produção de CO_2 em um ensaio de incubação de 1000mg carbono orgânico em um solo. Têm-se medidas das quantidades de CO_2 emanadas do solo em diferentes períodos de incubação, os quais somados em seqüência fornecem as quantidades de CO_2 totais produzidos até cada período considerado:

período de incubação	CO_2 produzido	CO_2 produzido acumulado
dias	mg/período	mg
0	0,0	0,0
1	200,7	200,7
2	184,9	385,7
3	170,4	556,0
4	157,0	713,0
5	144,6	857,6
10	569,2	1426,8
15	377,8	1804,6
20	250,7	2055,3
25	166,4	2221,7
30	110,4	2332,1
35	73,3	2405,4
40	48,6	2454,0
45	32,3	2486,3
50	21,4	2507,7
55	14,2	2521,9
60	9,4	2531,4
65	6,3	2537,6
70	4,2	2541,8

Tem-se a informação precisa apenas sobre o produto formado, mas faltam informações sobre a quantidade de carbono efetivamente que participou do processo que originou esse CO_2. Alem do mais, mesmo uma parte do carbono transformado pelo microrganismos não ira ser liberado como CO_2, pois era imobilizado na forma de biomassa microbiana

Os 1000 mg carbono orgânico total, incubados no solo, corresponderiam teoricamente a uma produção total de 3666,6 mg CO_2, mas por motivos diversos apenas cerca de 2550 mg foram efetivamente medidos na incubação.

Não se pode utilizar com segurança os valores de 1000 mg carbono ou 3666,6 mg CO_2 para daí se empregar a forma linearizada do modelo de primeira ordem, como efetuado para o exemplo da hidrólise do éster. A saída é se efetuar o ajuste da forma integrada da equação da lei de velocidade de primeira ordem:

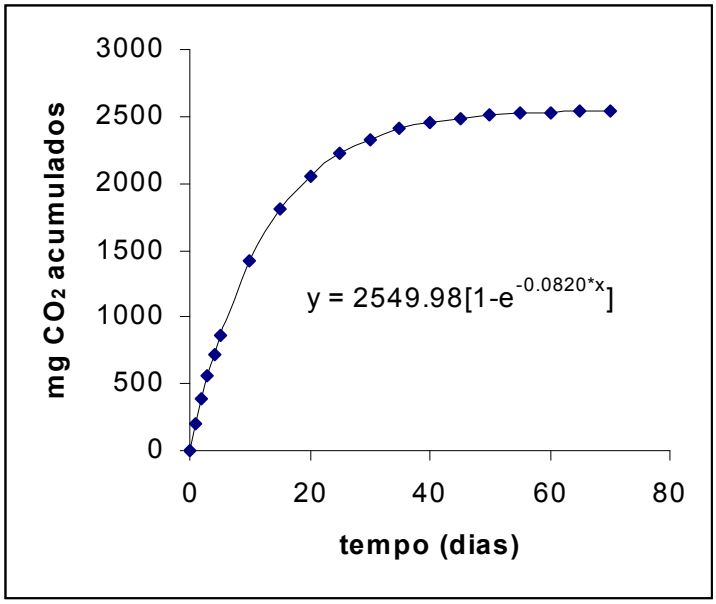
$$y = A\,[1 - e^{-kt}]$$

através de um programa de *ajuste multiparamétrico*, onde os parâmetros A e k serão estimados, obtendo-se.

$$y = 2550\ [1- e^{-0,082\ t}]$$

na qual y é a quantidade total em miligramas de CO_2 produzida no tempo t.

Os valores medidos de CO_2 levaram a estimativa de uma quantidade de 2550 miligramas de CO_2 produzidas no processo em tempo infinito e que pode ser diretamente ligada a quantidade de carbono orgânico que reagiu.



Desprezando-se o carbono imobilizado na biomassa microbiana o que se pode deduzir sobre o processo de degradação é o seguinte:

- os valores experimentais de CO_2 evoluído se referem ao processo de decomposição microbiológica que envolveu uma fração da quantidade de carbono orgânico incubada.

- no período de 70 dias estudado, cerca de 69,5% do carbono orgânico aplicado ao solo se degradou.

- quanto aos 30% que não se degradaram não se pode afirmar rigorosamente nada, simplesmente porque essa fração não participou do processo. Não é possível inferir nada sobre o grau de recalcitrância. Pode ser mineralizados em mais 40, 400, 4000 dias

- a meia vida da fração do resíduo orgânico **que foi degradada em 70 dias** é de 8,45 dias. Note-se que não se pode afirmar que o resíduo tem uma meia vida de 8,45 dias.

Para se usar o ajuste de mínimos quadrados com a forma linearizada do modelo de primeira ordem na forma

$$\ln [B]_t = \ln [B]_o - k.t$$

deve se trabalhar com o teor de reagente remanescente em cada instante. Nada autoriza a se utilizar o valor 3666,6 mg CO_2 (ou 1000 mg C orgânico) e dele subtrair a quantidade de CO_2 produzida para estimar a quantidade de reagente B remanescente em cada instante.

Os dados experimentais de produção de CO_2, mostram que o processo de degradação esta estabilizando-se para uma produção de CO_2 final de 2550 mg. Isso é o que se tem a partir de um estudo de 70 dias. Se o estudo continuasse e atingisse, por exemplo, 200 dias, as conclusões seriam evidentemente outras, pertinentes ao novo conjunto de dados experimentais que estaria então disponível.

O modelo de primeira ordem, apesar de sua simplicidade, apresenta limitações. Ele não permite considerar a fase inicial de adaptação dos microrganismos do solo ao material orgânico incubado, que se denomina *lag-fase* e que confere à curva de produção de CO_2 um aspecto sigmóide. Como essa fase de adaptação é geralmente pequena, em relação ao tempo total de incubação, o efeito em geral é desprezado.