



Silvio César Godinho Teixeira

**Estudo da adsorção de pireno em solos
brasileiros**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadores: Profa. Roberta Lourenço Ziolli
Prof. Daniel Vidal Pérez (co-orientador)

Rio de Janeiro
fevereiro de 2007



Silvio César Godinho Teixeira

**Estudo da adsorção de pireno em solos
brasileiros**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Roberta Lourenço Ziolli

Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Daniel Vidal Pérez

Co-orientador
Embrapa Solos

Prof. Arthur de Lemos Scofield

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Maria Cristina Canela

Centro de Ciência e Tecnologia – UENF

Prof. Mario César Guerreiro

Departamento de Química - UFLA

Prof. Ricardo Jorgensen Cassella

Departamento de Química – UFF

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 14 de fevereiro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Silvio César Godinho Teixeira

Químico, formado pela Universidade Estadual do Norte Fluminense. Foi aluno de iniciação científica orientado pela Profa. Dra. Maria Cristina Canela. Recebeu auxílio de bolsa Faperj do período de 2002 até 2004. Recebeu dois prêmios do CRQ-III por monografias na área de Química. Publicou dois capítulos de livros, dois artigos e apresentou 11 trabalhos em congressos. Atualmente é funcionário da Petróleo Brasileiro S.A.- Petrobras.

Ficha Catalográfica

Teixeira, Silvio César Godinho

Estudo da adsorção de pireno em solos brasileiros / Silvio Cesar Godinho Teixeira ; orientador: Roberta Lourenço Ziolli ; co-orientador: Daniel Vidal Pérez,. – 2007.

83 f. : il.(col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Adsorção. 3. Pireno. 4. Solos brasileiros. I. Ziolli, Roberta Lourenço. II. Pérez, Daniel Vidal. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento Química. IV. Título.

CDD 540

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela inconfundível presença.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos. A minha tia Ademilde, pelo carinho. A Brando e Olda, pela amizade e conselhos.

Ao meu amor, muito obrigado.

A Profa. Roberta, pela orientação, amizade e ajuda.

Ao Prof. Daniel, pela orientação e valoroso conhecimento em química dos solos. Em conjunto, agradeço a todos os funcionários da Embrapa Solos por toda a ajuda, amostras e análises.

A Profa. Mina Karasawa, pela amizade e ajuda.

Ao Prof. L. S. Matott, pela gentil concessão do uso do *software* IsoFit.

A PUC-Rio, pela concessão da bolsa de isenção de mensalidade.

A banca avaliadora do processo seletivo para ingresso no curso de mestrado (Profa. Angela, Profa. Judith, Prof. Ricardo, Profa. Silvana,) que me avaliou e me deu essa oportunidade.

A profa. Isabel Moreira, por me ensinar que grandes objetivos são alcançados com persistência. A secretária Fátima, por toda ajuda.

A Eliane, a quem devo muito e amo e também Cibele, Luciene e Danielle, muito obrigado. A Roberta Lyrio, por toda a ajuda inclusive no fluorímetro. A Mônica pela ajuda na coleta do solo. As alunas de IC (Ana Cláudia, Carol, Daniele, Vivian e Neidas) que passaram pelos trabalhos correlatos a esse. Ao Prof. Ricardo Aucélio, pelo uso do LS-45 e por toda a ajuda e explicações. Aos colegas do LEEA (Elaine, Wagner, Flávia, Selma, Sonia e Alessandra), pela ajuda nas análises. Ao Ilfran, por todo tempo que passou depois do horário me esperando fazer as análises e por toda ajuda. A Profa. Ângela e os colegas do LEMA pelo uso dos equipamentos.

Resumo

Teixeira, Silvio César Godinho; Ziolli, Roberta Lourenço. **Estudo da adsorção de pireno em solos brasileiros**. Rio de Janeiro, 2007. 83p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A maioria dos estudos envolvendo adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) é realizada em solos de regiões de clima frio. Como em países tropicais as características dos processos pedológicos e os solos resultantes são diferentes há necessidade desses estudos em solos brasileiros. Com esse objetivo, este trabalho estudou a adsorção de pireno em sete categorias representativas de solos brasileiros: Argissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho acriférrico, Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, Neossolo Quartzarênico, Organossolo e Vertissolo. Foram realizados ensaios de adsorção usando massa de amostra dos solos de 2,5 g e 5,0 g. Para todas as categorias de solos estudados observou-se diferentes tempos de equilíbrio tanto nos estudos feitos com 2,5 g de solo quanto naqueles com 5,0 g. Nos experimentos realizados com a menor massa (2,5 g), observou-se que os perfis das curvas de adsorção para o Latossolo Vermelho acriférrico e para o Vertissolo apresentaram diferenças significativas sugerindo maiores competições pelos sítios de sorção. Para as demais categorias não foi observada diferença significativa no perfil das curvas de adsorção. Verificou-se ainda que não foi somente o teor de matéria orgânica responsável pelo equilíbrio do processo de adsorção como esperado. A presença de argilas expansivas pode ter contribuição para o aumento da quantidade de pireno adsorvida no solo (Q), como foi verificado para o Vertissolo. Foi observado que as categorias de solos estudadas apresentam características físico-químicas e Koc muito diferentes indicando que o processo de adsorção de pireno nestes solos não pode ser considerado como um modelo único. Neste trabalho o processo de adsorção de pireno foi descrito pelas isotermas de Langmuir (Argissolo e Latossolo Vermelho acriférrico), de Langmuir com linearização (Latossolo Vermelho Amarelo distrófico), de BET (Neossolo Quartzarênico) e isoterma linear (Vertissolo). Os resultados obtidos para o Latossolo Amarelo não se ajustam aos modelos de isotermas testados.

Palavras-chave

Pireno, solos brasileiros, adsorção.

Abstract

Teixeira, Silvio César Godinho; Ziolli, Roberta Lourenço. **Pyrene adsorption in Brazilian soils study**. Rio de Janeiro, 2007. 83p. MSc Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Since most of the studies that involve polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) adsorption in soils are made in regions of temperate or cold climate. In tropical countries, the characteristics of the pedological processes and the resultant soils are quite different there is the necessity of working on new studies in the Brazilian soils. In this dissertation, the pyrene adsorption in seven different Brazilian soils was studied: Clays soils, Yellow Latosol, Red Anionic Latosol, Red Yellow Latosol, Neosol Quartzarenic, Organic soil and Vertisol. Two groups of adsorption tests were carried out, in the first one we used samples of 2.5g of soil and in the second one the soil mass was increased to 5.0g. To all soils, it was possible to observe that, when the initial mass of soil was changed, different times of reaction were needed so that the sorption process could reach the thermodynamic equilibrium. And yet because of this bigger competition, the profile of the Red Anionic Latosol and Vertisol curves, obtained by the usage of different pyrene/soil relations, presented meaningful differences when compared. The presence of the swelling clays may contribute to the increase of the quantity of pyrene adsorbed in the soil (Q), such as happened in the Vertisol. In this work, was found the Langmuir's isotherms to Clays soils and Red Yellow Latosol, BET to Neosol Quartzarenic and linear isotherm to Vertisol.

Keywords

Pyrene, Brazilian soils, adsorption

Sumário

1	Introdução	14
1.1.	Pireno	14
1.2.	Solos brasileiros	15
1.3.	O solo e a adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	22
1.4.	Adsorção	22
1.4.1.	A teoria de adsorção Brunauer-Emmett- Teller (BET)	26
1.4.2.	A equação de Freundlich	26
1.4.3.	Isoterma de adsorção de Langmuir	27
1.4.4.	A teoria de adsorção de Polanyi	29
1.5.	Coeficientes de partição	29
1.6.	Espectrometria de fluorescência	31
2	Objetivos	34
2.1.	Objetivo geral	34
2.2.	Objetivos específicos	34
3	Material e método	35
3.1.	Material e reagentes	35
3.2.	Espectrôfotometro de fluorescência	36
3.3.	Procedimentos	37
3.3.1.	Otimização da técnica de análise para determinação de pireno no solo e figuras de mérito do método.	37
3.3.2.	Ensaio preliminares - determinação dos efeitos que os sais CaCl_2 e NaN_3 provocam na intensidade do sinal fluorescente do pireno. Determinação do teor de etanol no sistema solvente e da técnica para solubilização do pireno.	37
3.3.3.	Ensaio preliminares – determinação do efeito do sistema solvente na solubilização do carbono orgânico presente no solo e necessidade de <i>clean up</i> .	39
3.3.4.	Determinação do tempo de equilíbrio em processos de adsorção	39
3.3.5.	Determinação das curvas de adsorção e das constantes de partição	40

4 Resultados e discussão	42
4.1.1. Otimização da técnica de análise para determinação de pireno no solo e figuras de mérito do método.	42
4.2. Ensaio preliminares - determinação dos efeitos que os sais CaCl_2 e NaN_3 provocam na intensidade do sinal fluorescente do pireno. Determinação do teor de etanol no sistema solvente e da técnica para solubilização do pireno.	43
4.3. Ensaio preliminares – determinação do efeito do sistema solvente na solubilização do carbono orgânico presente no solo e necessidade de remoção de interferentes.	48
4.4. Determinação do tempo de equilíbrio em processos de adsorção	49
4.5. Determinação das curvas de adsorção e constantes de partição	59
4.5.1. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o LVAd	60
4.5.2. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o P	63
4.5.3. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o V	65
4.5.4. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o RQ	68
4.5.5. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o LA	70
4.5.6. Comparação dos resultados obtidos para os diversos solos.	72
5 Conclusões	74
6 Bibliografia	76
7 Anexos	81
7.1. Símbolos alfabéticos do Sistema Brasileiro de Classificação de solos utilizados na nomenclatura dos solos utilizados nesse trabalho.	82
7.2. Análise físico-química dos solos estudados realizada na Embrapa Solos	83

Lista de figuras

Figura 1 – Estrutura molecular do pireno	14
Figura 2 – esquema do perfil de um solo com seus horizontes (Manahan, 2001).	16
Figura 3 – Mapa do Brasil destacando em marrom as regiões de ocorrência do Argissolo (P) (Santos, 2006).	17
Figura 4 – Mapa do Brasil destacando as regiões de ocorrência de Latossolos (Santos, 2006).	19
Figura 5 – Mapa do Brasil destacando em bege as regiões de ocorrência de Neossolo Quartzarênico (RQ) (Santos, 2006).	20
Figura 6 – Mapa do Brasil destacando em azul as regiões de ocorrência de Organossolo (O) (Santos, 2006).	21
Figura 7 – Mapa de solos do Brasil destacando o Vertissolo (V) (Santos, 2006).	22
Figura 8 - Diagrama de Jablonski modificado.	32
Figura 9 – Esquema simplificado do espectrofluorímetro LS-55 Perkin Elmer.	33
Figura 10 – espectro de emissão, excitação e modo sincronizado do pireno solubilizado em etanol:água (20% v/v), NaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ e NaN ₃ 0,01 mol L ⁻¹ .	42
Figura 11 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio salino e não salino	44
Figura 12 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio ácido, básico e natural da solução.	45
Figura 13 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio contendo 5, 10 e 20% de etanol.	46
Figura 14 – Intensidade máxima nos $\lambda = 373, 5$ nm dos espectros de emissão de fluorescência das soluções dos sub-itens do item 3.3.1: (ii) – ultrassom por 3 minutos, (iii) – ultrassom por 8 minutos e (v) solubilização em diclorometano, seguido de ressuspensão em etanol	48
Figura 15 – Quantidade de pireno adsorvida em 2,5 g dos solos.	50
Figura 16 – Quantidade de pireno adsorvida em 5,0 g dos solos.	51
Figura 17 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando	

2,5 e 5,0 g de Organossolo.	52
Figura 18 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LVwf.	53
Figura 19 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LVAd.	54
Figura 20 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Argissolo.	55
Figura 21 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Vertissolo.	56
Figura 22 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LA.	57
Figura 23 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Neossolo.	58
Figura 24 – Curvas de adsorção de pireno nos solos brasileiros.	59
Figura 25 – Curvas de adsorção de pireno em LVAd.	60
Figura 26 – Curvas de adsorção de pireno em LVAd com suas regressões lineares.	61
Figura 27 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em LVAd.	63
Figura 28 – Curva de adsorção obtida para P.	63
Figura 29 – Curva de adsorção obtida para P com sua regressão linear.	64
Figura 30 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em P.	65
Figura 31 – Curva de adsorção obtida para V.	66
Figura 32 – Curva de adsorção obtida para V com sua regressão linear.	66
Figura 33 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em V.	67
Figura 34 – Curva de adsorção obtida para RQ.	68
Figura 35 – Curva de adsorção obtida para RQ com sua regressão linear.	69
Figura 36 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em RQ.	70
Figura 37 – Curva de adsorção obtida para LA.	71

Lista de tabelas

Tabela 1 – Características físico-químicas dos solos	36
Tabela 2 – Dados dos solos e sua ordem de maior Q.	50
Tabela 3 – Valores de Kd e Koc calculados para LVAd.	62
Tabela 5 – Valores de Kd e Koc calculados para P.	64
Tabela 6 – Valores de Kd e Koc calculados para V.	67
Tabela 7 – Valores de Kd e Koc calculados para RQ.	69
Tabela 8 – Resultados obtidos para os ensaios de adsorção.	72
Tabela 9 – Simbologia para as classes de 1º, 2º e 3º níveis categóricos de solos brasileiros.	82

Lista de Abreviações e Símbolos

Agência norte-americana de proteção ao meio ambiente – EPA

Argissolo - P

Coeficiente de partição – Kd

Coeficiente de partição normalizado pelo teor de matéria orgânica – Koc

Coeficiente de partição octanol-água – Kow

Concentração de pireno na fase líquida ao atingir o equilíbrio no processo de adsorção - Ce

Composto orgânico hidrofóbico – COH

Composto orgânico não iônico – CONI

Latossolo amarelo – LA

Latossolo vermelho acriférico – LVwf

Latossolo vermelho amarelo distrófico – LVAd

Matéria orgânica – MO

Neossolo Quartzarênico – RQ

Organossolo - O

Pireno – Pyr

Quantidade de pireno adsorvida no solo - Q

Substância húmica - SH

Vertissolo - V

E disse Deus: Ajuntem-se as águas debaixo dos céus num só lugar e apareça a porção seca. E assim se fez. À porção seca chamou Deus terra, e ao ajuntamento das águas, mares. E viu Deus que isso era bom. Gênesis, 1:9-10.

1 Introdução

1.1. Pireno

Substâncias que não têm origem em uma matriz ambiental ou no metabolismo de microrganismos são chamadas de xenobióticos (*xeno*: palavra grega que significa estranho). A Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) realizou um levantamento e evidenciou que a maioria desses compostos são orgânicos e promovem efeitos negativos sobre a biota e podem persistir por longo tempo no ambiente (EPA, 2001). Uma das principais classes dessas substâncias são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Originados da combustão incompleta, ou provenientes de combustíveis fósseis, ou ainda de origem diagenética, os HPA se caracterizam por serem compostos de dois ou mais anéis benzênicos condensados, os quais são altamente tóxicos, provocando principalmente mutagêneses e carcinogêneses (An et al., 2005). O pireno (Pyr) é um exemplo de composto que pertence a esse grupo.

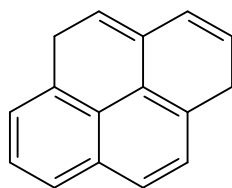


Figura 1 – Estrutura molecular do pireno

O Pyr se apresenta comercialmente como um sólido amarelo pálido. Na literatura ocorrem algumas divergências sobre seus dados físico-químicos, pois se trata de um composto fotossensível, o que torna seu manuseio difícil. Sua fórmula molecular é $C_{16}H_{10}$, massa molecular de 202,26 unidades de massa atômica. Ponto de fusão: 149-151 $^{\circ}C$, ponto de ebulição: 360 $^{\circ}C$; pressão de vapor: $6,85 \times 10^{-7}$ mmHg e solubilidade em água em torno de 130 $\mu g L^{-1}$ (Verschueren, 2001; Yalkowsky, 2003).

1.2. Solos brasileiros

Diversos são os conceitos de solos. Tais prerrogativas estão diretamente relacionadas com as ciências que os estudam e neles estão implícitos a visão que seus especialistas e os usos que a eles destinam.

Para a Química, o solo é uma coleção de corpos naturalmente sintetizados que apresenta uma mistura variada de minerais intemperizados e material orgânico. Os principais minerais encontrados nos solos são silicatos e óxidos de várias formas cristalinas e até amorfas que se apresentam em quantidades e tamanhos físicos variáveis. No entanto, do ponto de vista reacional, a fração coloidal (<2 μm), usualmente chamada de argila, é preponderante (Sposito, 1989). A matéria orgânica do solo consiste em um heterogêneo conjunto de constituintes orgânicos como ligninas, carboidratos, proteínas, gorduras e ceras. De todos os componentes, ressalta-se a importância das substâncias húmicas (SH), que tem origem primária na decomposição biológica dos tecidos de plantas e animais e são incorporadas ao material mineral. Elas são as principais responsáveis pelas reações de complexação que ocorrem no solo (Chiou, 2002).

O solo, apesar de ser uma mistura complexa de material orgânico e mineral, apresenta-se estratificado no meio ambiente. Cada parcela se chama horizonte. Ao conjunto de horizontes, que caracterizam um solo, dá-se no nome de perfil. Eles são formados por processos naturais de adição de material, perdas das frações minerais e orgânicas por diversos processos, transformações como intemperismo e humificação e, por fim, translocações dos constituintes do solo pelo perfil. Cada horizonte tem uma característica físico-química própria que o distingue dos demais, sendo que mais conhecidos são o A, B, C e o R. O horizonte A é caracterizado pela maior concentração de material orgânico em diferentes estágios de humificação. O horizonte B, por sua vez, apresenta menor teor de material orgânico e maior teor de argilas. O horizonte C tem como característica mais pronunciada revelar o estágio de intemperismo onde o material está em fase de transição entre o estado de rocha geradora e solo propriamente dito. E finalmente, o horizonte R, que é o rigolito, um material que mantém suas características minerais de rocha (Manahan, 2001; Baird, 2002). O perfil de um solo foi exemplificado na figura 2.

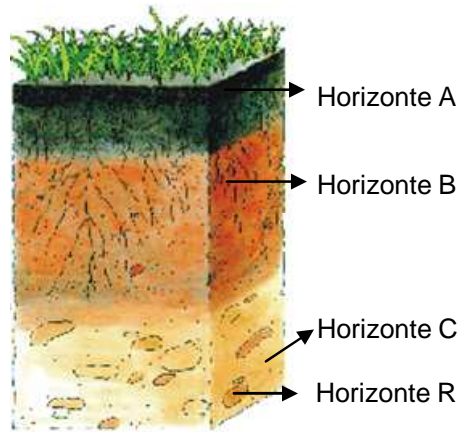


Figura 2 – esquema do perfil de um solo com seus horizontes (Manahan, 2001).

O processo de formação do solo é dependente do intemperismo, que é a ação do meio ambiente sobre o material mineral e orgânico. Os fatores ambientais que influenciam nesse processo são o índice pluviométrico, os ventos, os corpos de água, a variação de temperatura do ambiente ao longo do dia, entre outros fatores. Em países de clima tropical, o material mineral que sofre intemperismo e a matéria orgânica que sofre humificação estão submetidos a condições ambientais diferentes daquelas que ocorrem em países de clima frio. É por isso que solos brasileiros, assim como os de outras regiões tropicais, são diferentes dos solos de regiões de clima frio (Manahan, 2001; Baird, 2002).

A Embrapa traz em seu tratado sobre a classificação dos solos brasileiros algumas informações revelantes sobre os solos utilizados nesse trabalho (Santos, 2006). De modo geral, alguns comentários serão tecidos sobre as classes de solos que foram usados no presente trabalho.

O primeiro solo a ser abordado é o Argissolo (P). Constituídos por material mineral, sua textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte B, que por isso é chamado de horizonte textural. A literatura apresenta referência da presença de argilas de baixa atividade (aquelas que o volume não varia quando húmidas) e argilas de alta atividade (aquelas que o volume varia quando húmidas). Os Argissolos são de profundidade variável e moderadamente ácidos. Sua coloração pode variar de

amarelo até vermelho, sendo a cinza a mais rara. A figura 3 apresenta a distribuição do Argissolo pelo Brasil.



Figura 3 – Mapa do Brasil destacando em marrom as regiões de ocorrência do Argissolo (P) (Santos, 2006).

Os mais abundantes solos no Brasil são os Latossolos que ocupam aproximadamente 39% da área total do país e distribuem-se em praticamente todo território nacional. Eles são resultantes das transformações no material originário ou oriundos de sedimentos pré-intemperizados onde predominam, na fração argila, minerais nos últimos estágios de intemperismo (caulinitas e óxidos de ferro e alumínio), sendo os silicatos predominantes na fração areia. São geralmente pouco férteis, de textura variável, de média a muito argilosa, geralmente muito profundos, porosos, macios e permeáveis, apresentando pequena diferença no teor de argila em profundidade. Existem variados tipos de latossolos, que se diferenciam, dentre vários outros atributos, pela sua cor, fertilidade natural, teor de óxidos de ferro e textura.

O Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf) ocorre em áreas elevadas (próximo de 900 m de altitude), no quadrilátero Ferrífero e em Itabira (MG),

principalmente. Apresenta textura argilosa ou muito argilosa ao longo do perfil e cor vermelho-púrpura. Possui atração magnética muito forte devido às concentrações de ferro na massa do solo. A saturação por alumínio é reduzida em profundidade e, por ser profundo, não há restrição, sob o ponto de vista físico, ao enraizamento em profundidade. Normalmente são distróficos (saturação de bases baixa) ou ácidos, condições que limitam o enraizamento sob o ponto de vista químico. Em condições naturais, os teores de fósforo e micronutrientes são reduzidos. Outras limitações: suscetibilidade à erosão e baixa quantidade de água disponível às plantas.

O Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) é predominante no relevo plano ou suavemente ondulado. A cor vermelha é uniforme em profundidade, e a textura pode ser média, argilosa ou muito argilosa.

O Latossolo Amarelo (LA) ocorre em diversas regiões desde as áreas elevadas dos planaltos do Sul do Brasil até a região amazônica. A textura é argilosa ou muito argilosa ao longo do perfil, sendo que o horizonte A é relativamente escuro. Por ser profundo, e muito poroso em condições naturais, não existe limitação física do solo para o desenvolvimento radicular em profundidade. São solos distróficos ou ácidos, portanto, é baixo o potencial nutricional em sub-superfície, o que limita o enraizamento, que é mais comprometido ainda devido à baixa quantidade de água disponível às plantas. Apresentam-se com baixo teor de matéria orgânica e por essas características os latossolos amarelos representam muito bem os solos degradados das regiões onde ocorrem ocupação desordenada do solo e mau uso dessa matriz. A figura 4 apresenta a distribuição dos Latossolos pelo Brasil.

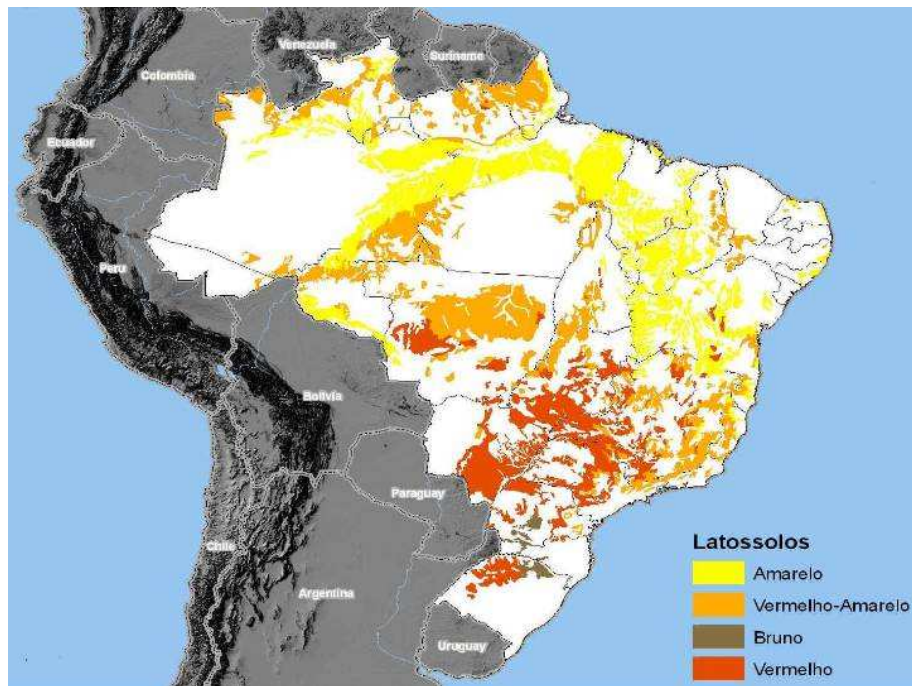


Figura 4 – Mapa do Brasil destacando as regiões de ocorrência de Latossolos (Santos, 2006).

O próximo solo a ser abordado é o Neossolo Quartzarênico (RQ). Ele ocorre em regiões de relevo plano ou suavemente ondulado, apresenta textura arenosa ao longo do perfil e cor amarelada uniforme abaixo do horizonte A, que é ligeiramente escuro devido a possíveis teores de matéria orgânica. São solos pouco evoluídos, constituídos por material mineral ou por material orgânico com menos de 20cm de espessura, não apresentando qualquer tipo de horizonte B diagnosticável. A figura 5 apresenta a distribuição do Neossolo Quartzarênico pelo Brasil.

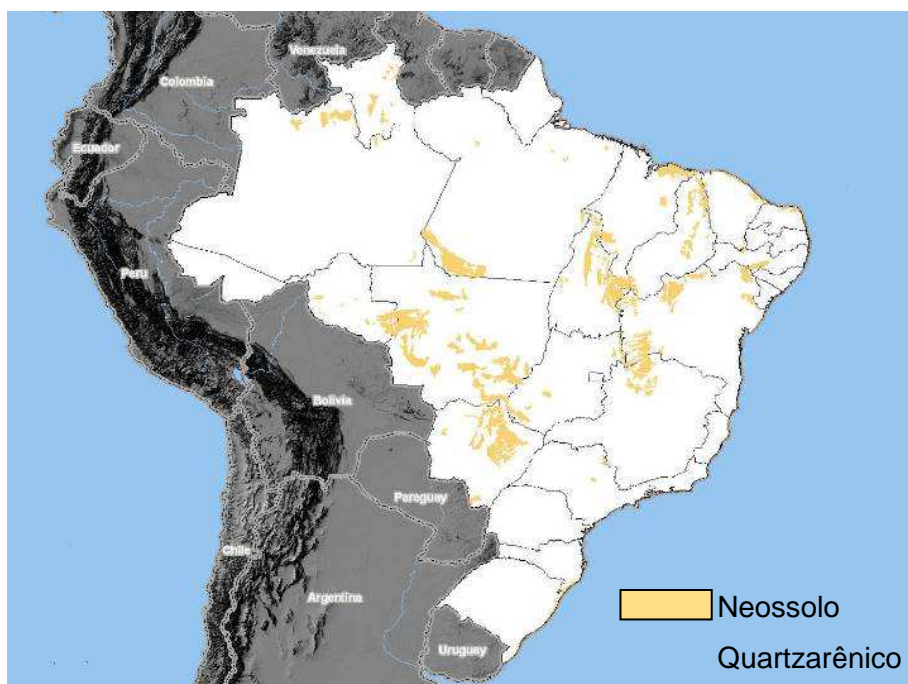


Figura 5 – Mapa do Brasil destacando em bege as regiões de ocorrência de Neossolo Quartzarênico (RQ) (Santos, 2006).

Já o Organossolo (O) compreende solos pouco evoluídos, constituído por material orgânico proveniente de acumulações de restos de vegetais em grau variável de decomposição, acumulados em ambiente mal ou muito mal drenado ou ambientes úmidos de altitude elevada, que estão saturados com água por pouco dias no período chuvoso. Apresentam coloração preta, cinza ou marrom devido aos elevados teores de carbono orgânico. Para um solo ser considerado um Organossolo, seu teor de carbono orgânico deve ser maior que 80 mg kg^{-1} (Santos, 2006). A figura 6 apresenta a distribuição do Organossolo pelo Brasil.

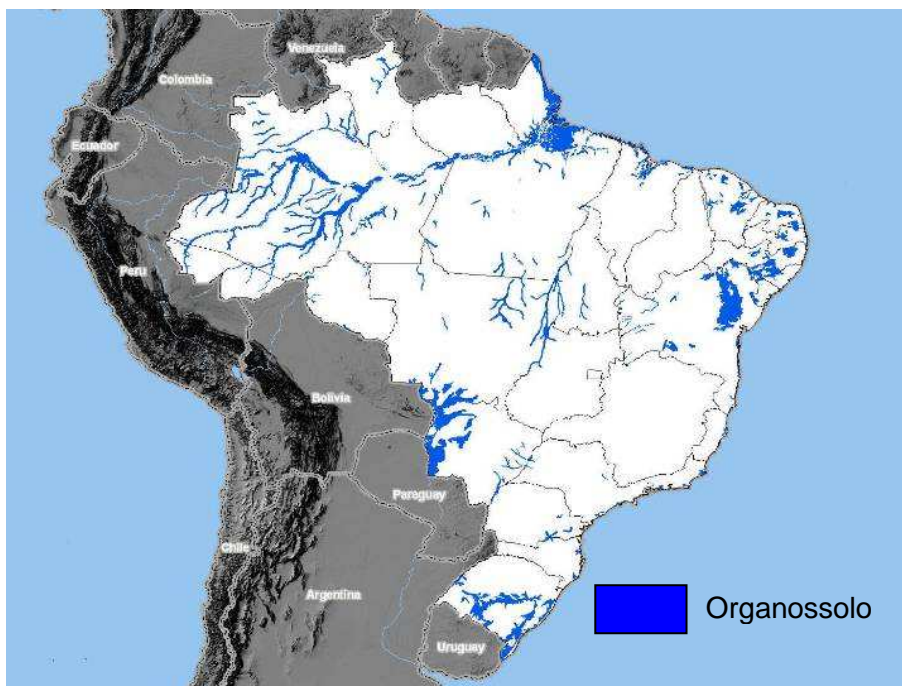


Figura 6 – Mapa do Brasil destacando em azul as regiões de ocorrência de Organossolo (O) (Santos, 2006).

E finalmente o Vertissolo (V). Um solo de coloração acinzentada ou preta, sem diferença significativa no teor de argila entre a parte superficial e a subsuperficial do solo. No entanto, a característica mais importante é a pronunciada mudança de volume com a variação do teor de umidade devido ao elevado teor de argilas expansivas (argila de atividade alta). São de elevada fertilidade química, mas apresentam problemas de natureza física. Ocorrem, predominantemente, na zona seca do Nordeste, no Pantanal Mato-grossense, na Campanha Rio Grandense e no Recôncavo Baiano. A consistência do solo molhado é plástica e pegajosa e quando o torrão está seco a consistência é muito dura ou extremamente dura; no estado úmido é muito firme. A figura 7 apresenta a distribuição do Vertissolo pelo Brasil.



Figura 7 – Mapa de solos do Brasil destacando o Vertissolo (V) (Santos, 2006).

1.3.

O solo e a adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

O comportamento no solo de um HPA pode ser afetado pelo material que se encontra nessa matriz. O solo não é apenas uma simples mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas. É, na verdade, uma mistura heterogênea de complexos organominerais (Pignatello e Shanxing, 1996; Pan et al., 2006).

Alguns estudos têm mostrado que os principais sítios de sorção são a matéria orgânica e as argilas expansivas que tendem a apresentar alta capacidade de adsorver COH por apresentarem alta área superficial e, no caso das argilas também podem apresentar alto teor de matéria orgânica associada (Chiou et al., 1990; Klimble e Chin, 1994; Lebouf et al., 2000). No entanto, na natureza, como os argilominerais estão normalmente hidratados, a sorção de COH ocorre preferencialmente na matéria orgânica do solo (Chiou et al., 1990).

Em laboratório, o comportamento de COH pode ser avaliado pelo estudo de isotermas de adsorção, que representam a distribuição do adsorbato nas duas fases envolvidas no processo (Carmo et al., 2000).

1.4.

Adsorção

Sposito, (2004) define adsorção como o processo em que uma substância interage em um sítio comum a uma mistura contendo no mínimo duas fases. Quando estão envolvidos uma fase sólida e um fluido, o sólido é chamado de adsorvente e o material que adsorveu nessa superfície é chamado de adsorbato ou adsorbato. A adsorção é amplificada se o material tem uma alta área superficial (Chiou, 2002).

A adsorção afeta a mobilidade e biodisponibilidade de compostos hidrofóbicos em solo. Em escala laboratorial, é possível observar o comportamento de adsorção destes compostos promovendo estudos que

representam a sua distribuição em um sistema sólido/líquido a uma temperatura constante (Carmo et al., 2000).

Isotermas lineares são obtidas quando o processo que rege a adsorção é a partição do adsorbato na matriz orgânica do solo. Nesse conceito, a matéria orgânica do solo é um gel polimérico de estrutura tridimensional (Wang e Shanxing, 2007). Por isso, a adsorção é uniforme e independente da concentração e a competição entre adsorbatos não é esperada. No entanto, as isotermas não lineares indicam que ocorre a competição entre a água e o composto de interesse pelos sítios de sorção (Carmo et al., 2000).

Existem duas linhas teóricas que envolvem as isotermas não lineares. A teoria dos domínios amorfos e a teoria do *black carbon* (Wang e Shanxing, 2007). A primeira delas dita que a matéria orgânica do solo é heterogênea e que a adsorção ocorre em seus sítios. Propõem então que a matéria orgânica é um polímero, que consiste de dois tipos de domínios amorfos. Esses domínios, analogamente aos polímeros sintéticos, são caracterizados como expandidos ou condensados.

Quando a isoterma de adsorção é linear, a adsorção é atribuída a um domínio expandido, um tipo de sítio de adsorção de Langmuir, que será discutido posteriormente. Quando é não linear, é um condensado.

Recentes estudos espectroscópicos têm mostrado que os domínios condensados são, na verdade, grupamentos aromáticos. Além disso, estudos de adsorção revelaram correlação da abundância de grupamentos aromáticos na MO do solo com isoterma não lineares (Lebouf et al., 2000; Gunasekara e Xing, 2003; Gao et al., 2007). No entanto, outros estudos têm gerado contradições na literatura. Mao et al., (2002) estudaram a adsorção de fenantreno em uma matéria orgânica (MO) com maior abundância relativa de compostos alifáticos na sua estrutura molecular do que aromáticos e obteve um isoterma não linear.

A teoria do *black carbon* sugere que a presença de pequenas quantidade de material carbonáceo de alta área superficial contribui para a formação de isoterma não lineares (Wang e Shanxing, 2007).

Com isso, embora existam essas duas linhas, a causa da não linearidade de algumas isotermas ainda não é bem entendida.

A descrição quantitativa de reações de adsorção é baseada no conceito de área superficial excedente. No estudo de adsorção por partículas naturais uma formulação matemática conveniente desse conceito é:

$$n(j) = n_i \left(\frac{n_j x_i}{x_j} \right) \quad (1.4.1)$$

onde $n_i^{(j)}$ é área superficial específica de uma substância i em relação a uma substância j . n_i e n_j são os números de moles das substâncias e x_i e x_j são as frações molares das substâncias no sobrenadante (Sposito, 1989).

Esta definição assume que a substância adsorve na camada superficial da estrutura do adsorvente. Formalmente $n_i^{(j)}$ é área superficial da substância i , por unidade de massa do adsorvente, relativa a partição da substância de referência j entre o adsorvente e o sobrenadante. O papel da substância de referência começa notando que:

$$n(j) = n_j - \left(\frac{n_j x_i}{x_j} \right) \cong 0 \quad (1.4.2)$$

Por definição, não existe uma área superficial relativa de j . Então $n_i^{(j)}$ é a área superficial de i referido para uma interface onde a acumulação de j não ocorreu. Não existe adsorção de uma substância i quando a condição de partição for:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{x_i}{x_j} \quad (1.4.3)$$

Quando o processo de adsorção ocorre envolvendo forças de Van de Walls o processo é chamado de fisiossorção. Não existe significativa redistribuição de elétrons na molécula ou no adsorvente. A força de Van der Waals decresce rapidamente com a separação das moléculas e é um importante processo que envolve compostos orgânicos não polares e substâncias orgânicas neutras (Sposito, 1989). Por outro lado, se os processos ocorrem por meio de forças de ligação química, o que envolve uma significativa redistribuição da densidade de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato este processo é então chamado de quimiossorção. A natureza dessa ligação pode variar entre ligação iônica ou covalente (Kile et al., 1995). A diferenciação de qual processo ocorre, adsorção física ou química, nem sempre é fácil.

Os primeiros estudos de adsorção se deram com gases e sólidos. Quando um gás, também chamado de vapor pelos primeiros estudiosos, adsorve

em um sólido, a sua quantidade adsorvida é proporcional a massa de sólido. Esse processo é dependente da temperatura (T), da pressão parcial de equilíbrio (P), e da natureza do sólido. Em um sistema com temperatura fixa, a quantidade adsorvida por unidade de massa é função unicamente de P . A relação entre a quantidade de substância adsorvida (Q) e P é a isoterma de adsorção (Sposito, 1989; Tabatabai, 2005). Frequentemente, Q é apresentado como uma função da pressão relativa P/P^0 , onde P é normalizado para a pressão de vapor saturado P^0 do adsorbato a temperatura T .

A adsorção de solutos provenientes de uma solução líquida pode ser estudada construindo uma isoterma similar onde concentração em equilíbrio (C_e) coordenada do plano cartesiano se relaciona com Q – abscissa, ou ainda com a concentração relativa C_e/C_s na qual C_s é a solubilidade do soluto.

Exceto para raros casos, onde a superfície do sólido é uniforme, a energia de adsorção é variável para sólidos que tem superfície heterogênea. Os sítios de adsorção são preenchidos seqüencialmente, partindo dos sítios de alta energia para os de mais baixa energia com gradativa concentração do soluto. Essa energia de sorção decresce com o aumento da adsorção e finda quando a pressão de vapor ou a concentração do soluto atinge a saturação (Sposito, 1989 ; Tabatabai, 2005).

As isotermas de adsorção tipicamente não lineares ocorrem porque os sítios de sorção são limitados. Visto que um dado sítio de sorção não pode ser compartilhado com dois ou mais adsorbatos, a adsorção é necessariamente um processo competitivo, em contraste com os processos de partição. A área superficial, seus sítios e a porosidade de um sólido são os principais fatores que afetam a quantidade adsorvida. Em conjunto, a adsorção de um soluto em solução está sujeita a competição dos sítios com o solvente e outros elementos presentes em solução. As isotermas, também chamadas de curvas de adsorção, podem ser classificadas em quatro grupos genéricos:

A curva S se caracteriza por uma baixa adsorção inicial que aumenta com o aumento da concentração do analito, o que sugere que a afinidade do solo pela solução aquosa é maior do que pelo adsorbato. Nessa isoterma, especialmente nos casos de adsorção de compostos orgânicos, a literatura sugere a ocorrência de interações entre os adsorbatos, como por exemplo, reações de polimerização na superfície do solo ou até interações estereoquímicas, o que pode levar ao aumento da superfície (Sposito, 1989).

A curva L se caracteriza por uma taxa inicial que não aumenta com o aumento da concentração do analito. Esse tipo de isoterma é resultado da alta

afinidade do solo pelo adsorbato enquanto há pouca superfície saturada e diminuição da adsorção na partícula quando a superfície está saturada (Sposito, 1989).

A Curva H é referida na literatura como a versão extrema da curva L. Geralmente formada quando ocorre adsorção por complexação de esfera interna ou fortes interações de van der Waals, ela evidencia elevada afinidade do solo pelo adsorbato, caracterizando-se como adsorção específica (Sposito, 1989).

E por último, a curva C. Sua principal característica é que a adsorção independe da concentração do adsorbato até um limite máximo onde os sítios de adsorção estejam ocupados. Essa isoterma pode ocorrer tanto como fruto da constante partição do adsorbato entre a solução do solo e a fase líquida como pela proporcional contribuição do adsorbato para o aumento da superfície de adsorção quando esse se encontra adsorvido (Sposito, 1989).

1.4.1.

A teoria de adsorção Brunauer-Emmett- Teller (BET)

Essa teoria foi formulada para o estudo de adsorção de gases em sólidos e a base para os cálculos da área superficial. Dela derivou da teoria de Langmuir (a qual será abordada posteriormente) e também assumiu que no equilíbrio gás-sólido, a taxa de adsorção de i está balanceada para taxa de dessorção ($i + 1$) e que a energia de adsorção da primeira camada é muito maior que a das outras. Por isso, a sua isoterma apresenta a forma:

$$Q/Q_m = Cx / (1 - x)[1 + (C - 1)x] \quad (1.4.1.1)$$

onde Q é a quantidade de vapor adsorvida a uma pressão de vapor $x = P/P^0$ (P é a pressão de vapor em equilíbrio e P^0 é a pressão de vapor saturada). Q_m é a capacidade de uma monocamada de um sólido adsorver um gás.

1.4.2.

A equação de Freundlich

Originalmente a equação de Freundlich foi introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais. Em 1973, Appel admitindo uma distribuição logarítmica dos sítios de sorção, derivou matematicamente a equação para constituir um tratamento estatístico válido quando não existe

interação significativa entre as moléculas adsorventes (Sposito, 1989; Isofit, 1991; Kondracki e Camargo, 2001). Nos conceitos que envolvem a equação de Freundlich está implícito que os sítios de adsorção são heterogêneos e que essas serão não lineares. Por isso, assumiu-se a forma geral:

$$Q = k_f C^\eta \quad (1.4.1.2)$$

onde Q é a quantidade adsorvida por unidade de sólido, C, no caso de sistemas onde o fluido é uma solução, é a concentração do soluto no equilíbrio; k_f é a constante de Freundlich, um parâmetro de heterogeneidade que sugere a capacidade de sorção do solo e η é um expoente relacionado com a energia do processo de adsorção e determina também a não linearidade da isoterma. Em princípio, o valor de η é menor que 1, pois as isotermas de adsorção são côncavas para o eixo de C. Dependendo do adsorbente, η pode ser aplicado para uma faixa limitada ou extensa de C. Isso pode ser determinado construindo um gráfico de logQ por logC (He, 2008).

A sorção de COH vem sendo descrita pela equação de Freudlich a qual oferece dados de sorção de COH e sítios heterogêneos de sorção com uma distribuição dessa energia (Carmo et al., 2000).

1.4.3. Isoterma de adsorção de Langmuir

No trabalho intitulado “The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum” de 1918, Langmuir considerou que a adsorção de gases ocorria em uma monocamada, com superfície plana e com um número fixo de sítios ativos idênticos. Considerando que a taxa de adsorção e sorção de vapores era igual, ele postulou que

$$k_d \Theta = k_a P (1 - \Theta) \quad (1.4.3.1)$$

onde Θ é a fração total dos sítios ocupados pelo gás na pressão parcial de equilíbrio P, k_d é o índice constante de desorção e k_a é o índice constante de adsorção.

Dessa forma

$$\Theta = k_a P / k_d + k_a P = (k_a / k_d) P / 1 + (k_a / k_d) P \quad (1.4.3.2)$$

Conforme visto a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de um sólido (Q) é proporcional a Θ é possível inferir que

$$Q = Q_m bP / 1 + bP \quad (1.4.3.3)$$

onde Q_m é o limite da capacidade de adsorção em monocamada, ou seja, quando a superfície é coberta com uma monocamada de vapor adsorvido. O termo b é igual a k_a/k_d é relacionado com a energia de adsorção por unidade de massa (ou por mol) de vapor, este é considerado independente da quantidade adsorvida.

Como visto, se P é baixo, então $bP \ll 1$, Q é proporcional a P onde $Q = kP$

onde K é uma constante e a relação de Q e P é linear. Se P é alto, $bP \gg 1$, Q se aproxima de Q_m .

A equação 1.4.3.3 foi formulada originalmente para gases. No entanto, é frequentemente adaptada para adsorção de analitos presentes em solução líquida (Tabatabai, 2005). Nesse caso, P é relacionado com a concentração do soluto no equilíbrio e a equação é reescrita:

$$1/Q = 1/Q_m bP + 1/Q_m \quad (1.4.3.4)$$

Pela equação 1.4.3.4, se for construído um gráfico cartesiano de $1/Q$ por $1/P$ resulta em uma inclinação (coeficiente angular) de $1/Q_m b$ que intercepta (coeficiente linear) $1/Q_m$. Pelos valores da inclinação e interceptação, Q_m e b podem ser calculados.

A isoterma de Langmuir assume que existe um finito número de sítios de adsorção e não admite interações que não sejam o adsorbato com a superfície. Estas equações também podem ser usadas para descrever o estudo de íons em solo (Tabatabai, 2005).

A principal vantagem em utilizar a isoterma de Langmuir é ela permite a quantificação da capacidade de adsorção de espécies químicas no solo e oferece uma constante que está relacionada com a energia do processo de adsorção, a constante Q_0 .

1.4.4. A teoria de adsorção de Polanyi

A teoria de Polanyi foi originalmente desenvolvida para estudo da adsorção de gases em carvão ativado e ficou conhecida como a Teoria da contribuição do volume dos microporos (Dubinin, 1966). No entanto, alguns trabalhos têm usado esse modelo para descrever a adsorção em sólidos de analitos presentes em soluções aquosas (Li, 2005; Long, 2008)).

A teoria afirma que se a adsorção é energeticamente muito heterogênea, como ocorre em sólidos de alta área superficial, como a sílica, a adsorção sofre sérios desvios dos modelos de Langmuir e BET, pois os poros do material sólido são considerados grandes sítios de sorção. E considera ainda que quando uma molécula quando está em um microporo existe uma força atrativa que tem um potencial de adsorção que é derivada da força de London (dipolo induzido) das moléculas e átomos da superfície da estrutura do adsorvente. O volume ocupado pela substância adsorvida é uma função independente da temperatura e pode ser descrita pelo potencial de adsorção (ϵ) (Long, 2008).

Para a adsorção de solutos parcialmente solúveis em água, o ϵ pode ser definido como;

$$\epsilon = RT \ln (C_s/C_e) \quad (1.4.4.1)$$

onde:

ϵ = potencial de adsorção;

R = constante universal do gases;

T = temperatura em Kelvin;

C_s = solubilidade em água e

C_e = concentração do analito quando o processo atinge o equilíbrio.

A isoterma de Polanyi é aplicada para interações sólido líquido e pode ser expressa como:

$$f(X, C_i) = Q_0 \times 10^{-A [\log(S_w/C_i)]^B} \quad (1.4.4.2)$$

1.5. Coeficientes de partição

Muitos compostos da estrutura molecular da matéria orgânica do solo não apresentam cargas. Essa estrutura não iônica pode, no entanto, interagir com a parte não iônica de compostos orgânicos através das interações de van

der Waals. A interação induzida de van der Waals resulta da interferência na configuração eletrônica que duas moléculas vizinhas podem provocar uma na outra que, isoladamente é muito fraca. No entanto, em estruturas poliméricas, como as que apresentam certas substâncias húmicas (SH), a ocorrência simultânea de várias interações desse tipo as tornam uma componente muito forte (Chiou, 2002).

As moléculas de água na vizinhança de muitas moléculas não polares não são atraídas e assim não podem orientar suas ligações hidrogênio muito polares de modo normal a estrutura da água. Essa desordem leva a diminuição da solubilidade de moléculas não polares, conhecido como efeitos hidrofóbico, e aumenta a propensão para a interação com a matéria orgânica do solo através de interações de van der Waals (Sposito, 1989).

Essa interação normalmente pode ser avaliada através de um coeficiente de partição de um analito entre a água e os compostos orgânicos do solo. A partição pode ser medida por três coeficientes: (i) coeficiente de distribuição (K_d), também denominado coeficiente de partição e (ii) o coeficiente de partição correlacionado com substâncias orgânicas (K_{oc}). A título de exemplo, como importantes fases orgânicas do solo têm-se o material húmico, o material húmico coloidal, os lipídios do material biológico do solo entre outros (Chiou, 2002).

O K_d infere o potencial de sorção de um soluto em contato com o solo.

$$K_d = S/C \quad (1.5.1)$$

sendo S a massa do analito na fase líquida (mg L^{-1}) e C a sua massa na fase sólida (mg kg^{-1}).

Muitos trabalhos têm revelado a significativa importância da matéria orgânica nos processos de sorção de compostos orgânicos em solo. Frente a isso, o K_d muitas vezes é expresso como K_{oc} . Trata-se do coeficiente de partição do soluto entre água e solo corrigido pelo teor de matéria orgânica dos solos.

Pode ser obtido pela equação:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc} \quad (1.5.2)$$

onde f_{oc} é a fração de carbono orgânico obtido pela equação:

$$f_{oc} = \text{kg de matéria orgânica} / \text{kg de solo seco}$$

A equação de K_{oc} pode ser entendida como um análogo a equação de Henry, que descreve a partição de um composto entre duas fases, no caso, o

húmus e a solução de solo. Espera-se que a interação, no caso de compostos não iônicos, ocorra em favor das SH quando as interações de van der Waals e o efeito hidrofóbico são significativos.

1.6. Espectrometria de fluorescência

A análise de HPA em solos pode ser feitas por diversas técnicas, tais como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, cromatografia líquida de alta eficiência, espectrofotometria na região do ultravioleta, espectrofotometria de fluorescência, entre outras. A escolha do método analítico baseia-se, entre outros fatores, na necessidade de obter resultados de forma rápida e com poucas etapas laborais, que sejam reprodutíveis e que os custos de aplicação da técnica sejam baixos. Todas essas são vantagens da espectrofotometria de fluorescência.

Algumas moléculas, que apresentam na sua estrutura compostos chamadas cromóforos, quando expostas a radiação UV-Visível absorvem essa energia em um comprimento de onda específico para que seus elétrons sejam excitados de banda de valência para a banda de condução. O fenômeno da fluorescência ocorre pela emissão de fótons devido a transição radiativa de uma molécula do estado excitado singleto para o fundamental (singleto). Pode notar-se que o fenômeno envolve transição entre estados de mesma multiplicidade ($S_1 \rightarrow S_0$), por isso é “quanto-mecanicamente permitida” e ocorre na ordem de tempo de 10^{-10} a 10^{-6} s (Ingle e Crouch, 1988).

A figura 8 apresenta o Diagrama de Jablonski, que é o diagrama parcial de energia de um sistema fotoluminescente.

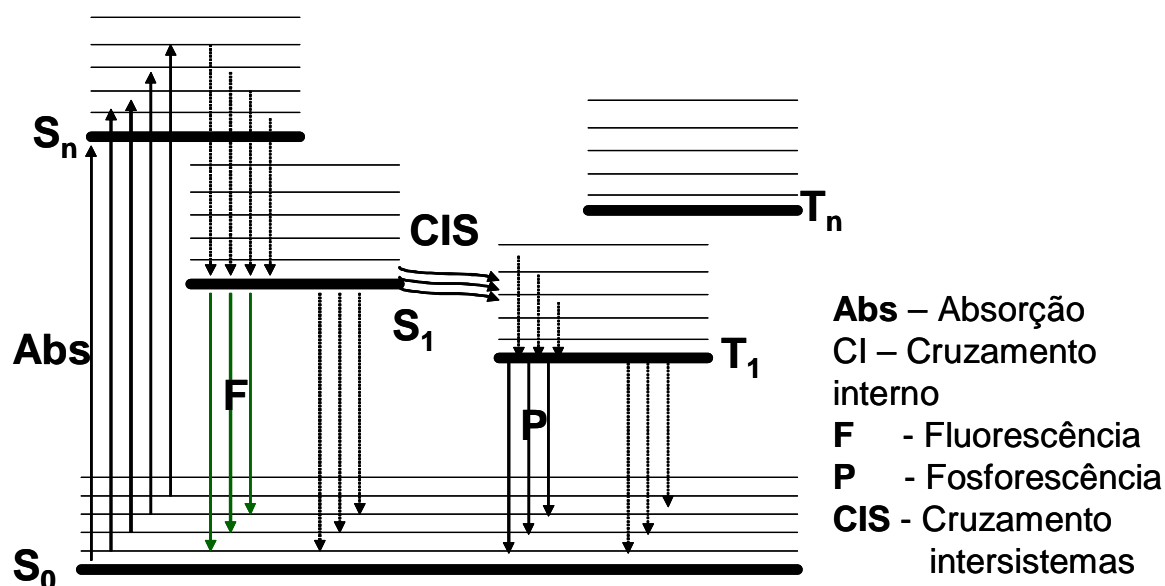


Figura 8 - Diagrama de Jablonski modificado.

A linha grossa mais inferior (S_0) representa a energia do estado fundamental da molécula, que é normalmente um estado singlete designado S_0 . As linhas grossas superiores são os níveis de energia para os estados fundamentais vibracionais de três estados eletrônicos excitados. As duas linhas à esquerda representam o primeiro (S_1) e o segundo (S_2) estados eletrônicos excitados singletes. A da direita (T_1) representa a energia do primeiro estado eletrônico triplete. Normalmente, a energia do primeiro estado triplete é menor do que a energia dos singletes correspondentes.

Numerosos estados vibracionais estão associados a cada um dos estados eletrônicos, o que foi sugerido pelas linhas mais finas (Hurtubise, 1990).

Pode-se notar que o fenômeno de fluorescência ocorre quando uma quantidade de energia suficiente para vencer a barreira quântica, também chamada de *band gap*, é absorvida e ocorre o decaimento de $S_n \rightarrow S_1$ e de $S_1 \rightarrow S_0$ com emissão de fótons de radiação, conforme já mencionado.

A fluorescência é medida em um equipamento chamado espectrofluorímetro, cuja figura 9 representa seu esquema simplificado.

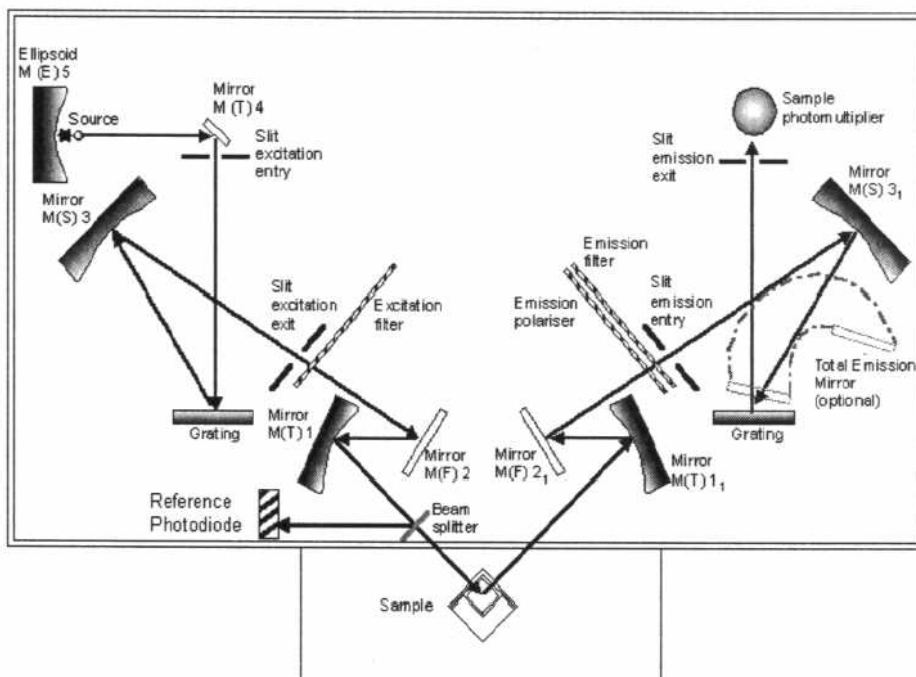


Figura 9 – Esquema simplificado do espectrofluorímetro LS-55 Perkin Elmer.

Os espectros de excitação e emissão na varredura normal são obtidos em função dos comprimentos de onda (λ) em que a molécula absorve energia para promover os elétrons para o estado excitado e os λ emitidos da sua desativação radiativa, respectivamente. Obtém-se o espectro de emissão em função de um λ fixo de excitação ($\lambda_{\text{max excitação}}$) e, em seguida, procede-se a obtenção do espectro de excitação em função do um λ máximo de emissão ($\lambda_{\text{max emissão}}$). Na varredura em modo sincronizado, os monocromadores de excitação e de emissão são varridos simultaneamente mantendo uma diferença constante entre os comprimentos de onda de excitação e de emissão ($\lambda_{\text{exc}} - \lambda_{\text{em}}$ ou $\Delta\lambda$) ou deslocamento de Stokes. Esse espectro é denominado de sincronizado e busca destacar “impressão digital” dos espectros. Como resultado, é obtido um espectro mais simplificado e afinado, onde a banda de interesse é maximizada em relação ao sinal de interferentes que possuem diferentes $\Delta\lambda$. Quanto maior a diferença entre os $\Delta\lambda$ das espécies que estão em uma amostra sendo analisada, melhor a resolução do espectro modo sincronizado. A metodologia explora a especificidade das diferenças entre as bandas de emissão e as bandas de absorção das espécies luminescentes (Schulman, 1977; Skoog et al., 2002).

2 Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi estudar a adsorção de pireno (pyr), um hidrocarboneto policíclico aromático, em sete categorias ou ordens de solos brasileiros. Para tal, foi comparada a quantidade de pireno (em massa) que adsorve em cada tipo de solo. Para isso, foram testadas também duas diferentes massas de solos mantendo a concentração fixa de pyr executadas em reações de adsorção de batelada. Definida a massa que evidencia melhor o comportamento do pireno, procedeu-se então ao preparo e análise das curvas ou isoterma de adsorção e, em seguida, a determinação dos coeficientes de partição.

2.2. Objetivos específicos

Determinar, através de isotermas de sorção, o coeficiente de distribuição (K_d) e o coeficiente de distribuição normalizado pela fração de matéria orgânica (K_{oc}) do pireno em solos brasileiros e, posteriormente, compará-los com os dados já existentes na literatura.

Verificar os principais motivos da variação dos valores de K_d e K_{oc} experimentais quando comparados com a literatura. Correlacionar os motivos destas variações com as propriedades dos solos estudados

Avaliar a participação da fração de matéria orgânica e da fração argila presentes nos solos na adsorção do pireno em experimentos em batelada.

Verificar qual modelo de adsorção melhor explica a adsorção de pireno nos solos estudados.

3 Material e método

3.1. Material e reagentes

O padrão de pireno (98%) foi adquirido da Sigma-Aldrich (EUA), o etanol (grau HPLC) os sais de CaCl_2 e NaN_3 foram adquiridos da Merck. No preparo das soluções foi utilizada água destilada. Todas as soluções foram utilizadas em seu pH original, sem nenhum ajuste.

Foram utilizados neste trabalho amostras do horizonte A de sete solos brasileiros, a saber: (i) Argissolo coletado no município de Seropédica (RJ), (ii) Latossolo Amarelo coletado no município de Pinheiral (RJ), (iii) Latossolo Vermelho Acriférico do município de Lagoa Formosa (MG), (iv) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico coletado no município de Nova Friburgo (RJ), (v) Neossolo Quartzarênico proveniente do município de Irecê (BA), (vi) Organossolo coletado em Santa Cruz (RJ) e (vii) Vertissolo também de Irecê (BA). Todas as amostras acima citadas foram gentilmente cedidas pela Embrapa solos.

Os solos foram secos ao ar e peneirados em malha de 0,40 mm. Foram realizadas diversas análises físico-químicas dos solos segundo o método de Embrapa, 1999. Destas análises destacam-se em função do presente trabalho o teor de argila, o de carbono orgânico e o pH.

A tabela 1 apresenta os solos e suas principais características físico-químicas acima destacadas. As demais análises realizadas encontram-se descritas em anexo.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos solos

	Argila (< 0,002 mm)	Carbono Orgânico	pH	Saturação de Bases
	g kg ⁻¹			%
P	160	7,8	5,2	52
LA	440	1,4	5,1	7
LVwf	720	21,4	5,4	21
LVAAd	260	17,4	4,1	12
RQ	40	1,8	5,4	53
O	400	70,5	4,4	13
V	460	5,6	7,8	100

Argissolo (P), Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Acriférrico (LVwf), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAAd), Neossolo Quartzarênico (RQ), Organossolo (O) e Vertissolo (V).

Os estudos de adsorção em batelada foram conduzidos usando erlermeyers âmbar de 150 mL. A separação do sobrenadante e do material disperso foi feita através de centrifugação em tubos de centrífuga de 12 mL de borossilicato usando uma centrífuga Excelsa Baby I da Fanem.

3.2. Espectrofotômetro de fluorescência

Os espectros de fluorescência em modo sincronizado foram obtidos em espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer modelo LS 45. A determinação do método e da técnica empregada para solubilização do pireno foi feita usando um espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer modelo LS 55

O equipamento tem como fonte de excitação uma lâmpada pulsátil do tipo descarga de xenônio de 20kW com 8 µs de duração de pulso. O detector é um tubo fotomultiplicador R928 com resposta modificada S5 para detectar radiação até aproximadamente 900 nm. O equipamento é dotado de monocromadores do tipo Monk-Gillieson que cobrem a faixa espectral de excitação e emissão de 200-800 nm.

A diferença entre os modelos LS 45 e LS 55 está no fato que o LS55 permite alteração da banda espectral de passagem, o que lhe confere maior sensibilidade analítica e o LS 45 não.

3.3. Procedimentos

3.3.1. Otimização da técnica de análise para determinação de pireno no solo e figuras de mérito do método.

Para obtenção do espectro de fluorescência de excitação, emissão e modo sincronizado foram realizado diversos espectros de fluorescência de excitação e emissão para determinar o λ de excitação e emissão nas condições químicas do ambiente da solução em que o analito se encontrava. A partir desses λ , obteve-se o $\Delta\lambda$ do modo sincronizado pela subtração do $\lambda_{\text{emissão}} - \lambda_{\text{excitação}}$.

Após o método ter sido otimizado foram obtidas as figuras de mérito do método de determinação de pireno em solo por espectrofotometria de fluorescência em modo sincronizado. O procedimento adotado baseou-se no trabalho de Ribeiro et al., 2008.

3.3.2. Ensaio preliminares - determinação dos efeitos que os sais CaCl_2 e NaN_3 provocam na intensidade do sinal fluorescente do pireno. Determinação do teor de etanol no sistema solvente e da técnica para solubilização do pireno.

A literatura apresenta em diversos trabalhos o uso de cloreto de cálcio e azida de sódio nos estudos de adsorção. O primeiro é adicionado em estudos de adsorção em batelada para mimetizar a força iônica da solução de solo. Em consequência, provoca a diminuição do espaço interlamelar de algumas argilas que pode servir como sítio adicional de sorção (Wolt, 1994). O segundo inibe a atividade microbológica solo que poderia degradar o pireno (Liang et al., 2006; Wang et al., 2007). Consta na literatura que a solubilidade do pireno em água pura está em torno de $130 \mu\text{g L}^{-1}$ (Yalkowsky, 2003; Verschueren, 2001). Na mesma linha, um importante empecilho para fazer soluções onde o analito é pouco solúvel é a presença de sais na solução, que diminuem ainda mais a solubilidade daqueles. Uma estratégia é a adição de um solvente orgânico miscível em água, etanol, por exemplo.

Para determinar qual seria a concentração de etanol no sistema solvente para o pireno e a influência dos sais no comportamento espectral do pireno foram feitas as seguintes soluções:

- (i) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v);
- (ii) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹;
- (iii) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v), em meio básico (pH = 11) sem adição dos sais;
- (iv) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v), em meio ácido (pH = 05) sem adição dos sais;
- (v) Pireno em sistema água deionizada:etanol (10% v/v) sem adição dos sais;
- (vi) Pireno em sistema água deionizada:etanol (20% v/v) sem adição dos sais.

Em seguida, para determinação da técnica usada para solubilização do pireno foram executados os seguintes testes:

- (i) Foram pesadas massas que variavam em torno de 7,0 mg de pireno.
- (ii) Três dessas amostras foram submetidas a ultrassom por três minutos na presença de etanol. Em seguida, adicionados os sais, foram feitas soluções de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pireno em água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹.
- (iii) Outras três dessas amostras foram submetidas à ultrassom por oito minutos. Em seguida, adicionados os sais, foram feitas soluções de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pireno em água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹.
- (iv) Mais uma triplicata de amostras foi solubilizada em diclorometano. Em seguida, o solvente foi evaporado a frio até a secura com fluxo de ar comprimido e o pireno ressuspensionado em etanol. Preparou-se posteriormente soluções de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pireno em água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹.
- (v) E por fim, uma triplicata de amostras foi solubilizada em hexano. Em seguida, o solvente foi evaporado a frio até a secura com fluxo de ar comprimido e o pireno ressuspensionado em etanol. Preparou-se posteriormente soluções de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ pireno em água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹.

Para a comparação estatística dos resultados obtidos, aplicou-se o teste F nos resultados obtidos.

3.3.3.

Ensaio preliminares – determinação do efeito do sistema solvente na solubilização do carbono orgânico presente no solo e necessidade de *clean up*.

Para testar a interferência do sinal de fluorescência do carbono orgânico dissolvido do solo no sinal de fluorescência do pireno, realizaram-se dois ensaios distintos, o primeiro usando 2,5 g e outro, 5,0 g dos solos utilizados nesse trabalho. As amostras de solo foram submetidas à agitação mecânica, em um *shake* com movimento orbital, com 50 mL de um sistema água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹ pelos tempos de 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 e 1280 minutos, sendo cada ensaio conduzido em cinco replicatas. Uma alíquota de 10 mL foi recolhida em cada tempo, centrifugada em 3000 rpm e então analisada.

O sobrenadante foi submetido a espectrometria de fluorescência em um fluorímetro da Perkim Elmer, modelo LS 45 Luminescence Spectrometer. Foram usadas bandas espectrais de passagem de 10 nm para excitação e emissão e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico em todas as determinações. A análise foi feita em comprimento de onda de excitação de 333 nm e emissão variando de 360 a 420 nm. Já o comprimento de onda de emissão foi de 374 nm e excitação variando de 220 a 340 nm. Pela diferença dos comprimentos de onda de excitação e emissão calcula-se um $\Delta\lambda$ de 41 nm. Com isso, procedeu-se a análise pelo método sincronizado com este $\Delta\lambda$ e uma varredura de 300 a 380 nm.

3.3.4.

Determinação do tempo de equilíbrio em processos de adsorção

Para determinar o tempo de equilíbrio do sistema solo pireno, preparou-se uma solução de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ obtida com um padrão Aldrich de 98% de pureza solubilizado em um sistema água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e NaN_3 0,01 mol L⁻¹. Foram conduzidos dois grupos distintos de experimentos, o primeiro usando 2,5 g e outro, 5,0 g dos solos utilizados nesse trabalho (An et al., 2005). Estes foram conduzidos em erlermeyers âmbar contendo a massa de solo e 50 mL da solução de pireno. A suspensão foi mantida em rotação de

250 rpm, em um agitador mecânico, por 10, 20, 40, 80, 160, 320 (primeiro experimento), 640 e 1280 minutos (segundo experimento), sendo que cada tempo de ensaio foi conduzido com cinco replicatas. Uma alíquota de 10 mL foi recolhida de cada replicata em seu tempo, centrifugada em 3000 rpm e então analisada da mesma forma que na etapa anterior.

O sobrenadante foi submetido a espectrometria de fluorescência em um espectrofluorímetro da Perkim Elmer, modelo LS 45 Luminescence Spectrometer. Foram usadas bandas espectrais de passagem de 10 nm para excitação e emissão e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico em todas as determinações. A análise foi feita em comprimento de onda de excitação de 333 nm e emissão variando de 360 a 420 nm. Já o comprimento de onda de emissão foi de 374 nm e excitação variando de 220 a 340 nm. Pela diferença dos comprimentos de onda de excitação e emissão calcula-se um $\Delta\lambda$ de 41 nm. Com isso, procedeu-se a análise pelo método sincronizado com este $\Delta\lambda$ e uma varredura de 300 a 380 nm.

Para calibração do espectrofluorímetro e obtenção dos espectros de modo sincronizado foram preparadas soluções de pireno nas concentrações de 2, 5, 8, 10, 15 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essas soluções foram usadas como curva analítica. As determinações usando essa curva analítica foram feitas antes e depois de cada experimento para verificar possíveis efeitos de variação no instrumento.

Para a análise estatística empregou-se a análise de variância em delineamento inteiramente casualizado. Quando o teste F indicou a existência de diferenças significativas, aplicou-se o teste de médias. No caso, escolheu-se o teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Utilizaram-se os softwares Minitab (versão 10,0), Origin (versão 6,0 e versão 7,0) e SAS (versão 9,0).

3.3.5.

Determinação das curvas de adsorção e das constantes de partição

Para determinar o perfil das curvas de adsorção e as constantes de partição do sistema solo/pireno, foram preparadas soluções de 15, 30, 45, 60, 75 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de pireno obtida com um padrão Aldrich de 98% de pureza solúvel em um sistema água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L^{-1} e NaN_3 0,01 mol L^{-1} . Foram conduzidos ensaios usando 2,5 g de cada solos utilizados nesse trabalho. Os ensaios foram conduzidos em erlermeyers âmbar contendo a massa de solo e 50 mL da solução de pireno. A suspensão foi mantida em rotação de 250 rpm, em um agitador mecânico 1280 minutos (21 horas e 20

minutos), sendo cada ensaio conduzido em cinco replicatas. Uma alíquota de 10 mL de cada replicata foi recolhida em no final do tempo de ensaio, centrifugada em 3000 rpm e então analisada da mesma forma que na etapa anterior.

Com o auxílio do software IsoFit, realizaram-se análises estatísticas para verificar qual o modelo encontrado na literatura melhor descrevesse a adsorção de pireno no solo dentro das condições estudadas. O uso do software IsoFit (versão 1.2) foi gentilmente cedido pelo Prof. L. S. Matott, da Universidade do Estado de Nova York (SUNY).

4 Resultados e discussão

4.1. Otimização da técnica de análise para determinação de pireno no solo e figuras de mérito do método.

Como já foi mencionado, para obtenção do espectro de fluorescência de excitação, emissão e modo sincronizado foram realizado diversos espectros de fluorescência de excitação e emissão para determinar o λ de excitação e emissão nas condições químicas do ambiente da solução em que o analito se encontrava. A partir desses λ , obteve-se o $\Delta\lambda$ do modo sincronizado pela subtração do $\lambda_{\text{emissão}} - \lambda_{\text{excitação}}$.

Após os testes iniciais, determinou-se que o $\lambda_{\text{emissão}}$ do pireno nas condições estudadas no trabalho foi de 333 nm, o $\lambda_{\text{excitação}}$ foi de 374 nm e o $\Delta\lambda$ de 41 nm, conforme figura 10

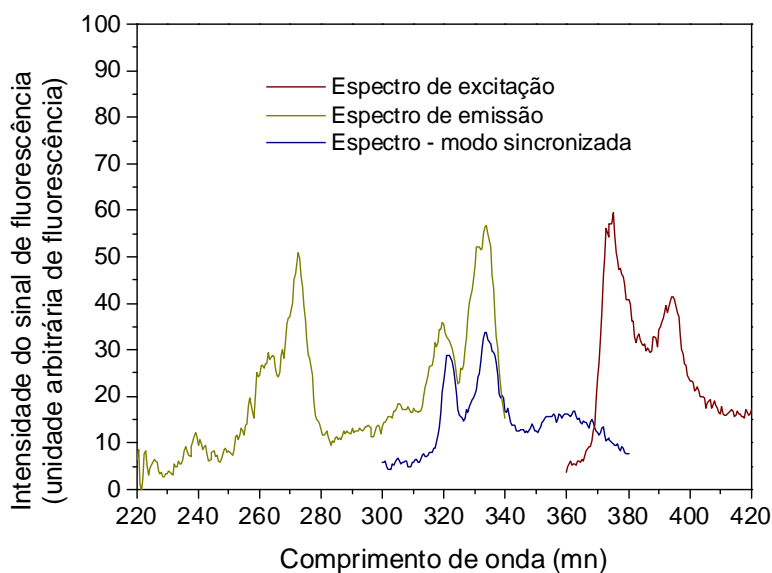


Figura 10 – espectro de emissão, excitação e modo sincronizado do pireno solubilizado em etanol:água (20% v/v), NaCl_2 0,01 mol L^{-1} e NaN_3 0,01 mol L^{-1} .

Após o método ter sido otimizado foram obtidas as figuras de mérito do método de determinação de pireno em solo por espectrofotometria de fluorescência em modo sincronizado. O procedimento adotado baseou-se no trabalho de Ribeiro et al., 2008.

4.2.

Ensaio preliminares - determinação dos efeitos que os sais CaCl_2 e NaN_3 provocam na intensidade do sinal fluorescente do pireno. Determinação do teor de etanol no sistema solvente e da técnica para solubilização do pireno.

Para a escolha da quantidade de etanol que comporia o sistema solvente do pireno levaram-se em consideração dois fatores:

- (i) a influência do etanol no sinal de fluorescência do pireno e
- (ii) participação do etanol como cossolvente em estudos de adsorção.

Poucos são os trabalhos que analisam o papel de solventes orgânicos como cossolvente em estudos de adsorção (Bouchard, 1998). Kimble e Chin (1994) verificaram que em concentração menores que 20% metanol:água (v/v), o efeito poderia ser desprezado. D'Agostinho e Flues (2006) verificaram que a uma concentração de 50% (v/v) metanol:água, o referido processo torna-se bastante pronunciado, inclusive comprometendo a determinação das constantes de partição.

Por ter menor toxicidade que o metanol, preferiu-se empregar o etanol no sistema solvente que foi utilizado.

Baseado nas afirmativas dos trabalhos anteriormente citados e fazendo uma extrapolação para escolher a quantidade de solvente orgânico no sistema, procedeu-se então os testes para verificar a influência do etanol no sinal de fluorescência do pireno.

Como já citado, foram feitos testes para escolher a concentração de etanol no sistema solvente, pois o fenômeno da fluorescência de um composto pode ser afetado pelo ambiente químico onde a molécula alvo se encontra (Schulman, 1977). Em função dessa natureza, foram feitas as seguintes soluções de pireno com concentrações de $10 \mu\text{g L}^{-1}$:

- (i) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v);
- (ii) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v), CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$;
- (iii) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v), em meio básico (pH = 11) sem adição dos sais;
- (iv) Pireno em sistema água deionizada:etanol (05% v/v), em meio ácido (pH = 05) sem adição dos sais;
- (v) Pireno em sistema água deionizada:etanol (10% v/v) sem adição dos sais;

- (vi) Pireno em sistema água deionizada:etanol (20% v/v) sem adição dos sais.

Os resultados estão apresentados nas figuras a seguir.

Na figura 11 apresenta-se os espectros de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno nos experimentos (i) e (ii). A proposta desse ensaio é justamente avaliar o efeito dos sais no comportamento espectral do pireno.

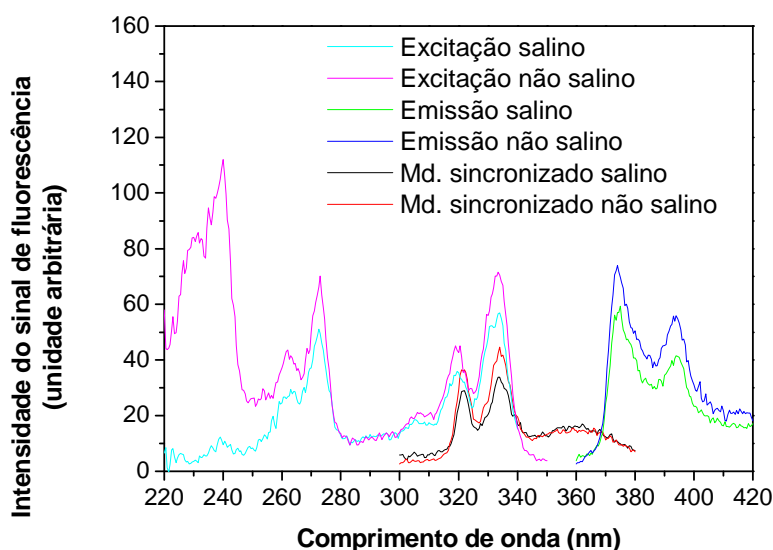


Figura 11 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio salino e não salino

Como se observa, o espectro em solução salina apresenta a intensidade de sinal das bandas de excitação $\lambda = 333, 319$ e 217 nm, emissão $\lambda = 374,5$ e 393 nm e modo sincronizado $321,5$ e $334,5$ nm menores e por conseqüências estatisticamente diferentes das mesmas bandas obtidas na solução não salina. No caso do espectro de excitação, o teste F aplicado aos valores da intensidade do sinal fluorescente em 333 nm indicaram que o F crítico foi de $7,7086$ e o F foi de $13,1392$. No caso do espectro de emissão, o teste F aplicado aos valores da intensidade do sinal fluorescente em 374 nm indicaram que o F crítico foi de $7,7086$ e o F foi de $331,9386$. E, por sua vez, no caso do espectro em modo sincronizado, o teste F aplicado aos valores da intensidade do sinal fluorescente em 333 nm indicaram que o F crítico foi de $7,7086$ e o F foi de $225,2141$. Como os valores de F são maiores que os valores de F crítico, os resultados

estatísticos demonstram que os valores não podem ser considerados iguais estatisticamente.

Em um sistema onde esteja presente somente o pireno e o solvente, as moléculas de água solvatam o pireno, o que ajuda a estabilizar o estado excitado da molécula, refletindo no aumento da intensidade do sinal fluorescente. Com a adição de sais, as moléculas de água passam a solvatar os cátions e ânions dos sais então presentes, o que diminui a estabilidade da molécula de pireno no estado excitado, reduzindo, assim, a intensidade do sinal fluorescente (Ingle e Crouch, 1988).

Na figura 12 apresentam-se os espectros de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno nos experimentos (ii), (iii) e (iv). A proposta desse ensaio é justamente avaliar o efeito do pH do meio no comportamento espectral do pireno. Algumas substâncias quando em soluções de diferentes pH podem ter seu sinal fluorescente suprimido. Essa é uma estratégia bastante difundida na literatura para identificação seletiva de analito em misturas (Hurtubise, 1990).

Como os solos utilizados nesse trabalho compreendem uma faixa de pH que varia de 4,0 até 8,0, havia a necessidade de avaliar se o pH da solução solo/pireno inibiria ou não o sinal fluorescente do analito na presença da matéria orgânica dissolvida do solo.

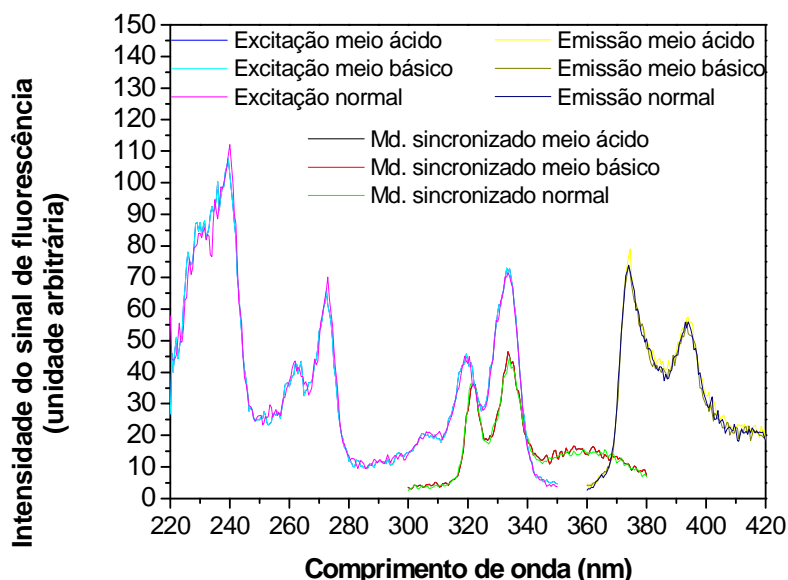


Figura 12 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio ácido, básico e natural da solução.

Na figura 12 demonstra-se que nenhuma das bandas sofreu deslocamento e que a intensidade dos sinais não foi alterada em função do pH e, então, verificou-se que esta não seria afetada pelo pH do meio.

No caso do espectro de excitação, o teste F aplicado as valores da intensidade do sinal fluorescente em 333 nm indicaram que o F crítico foi de 5,1432 e o F foi de 1.2848. No caso do espectro de emissão, o teste F aplicado as valores da intensidade do sinal fluorescente em 374 nm indicaram que o F crítico foi de 5,1432 e o F foi de 0,4628. E, por sua vez, no caso do espectro em modo sincronizado, o teste F aplicado as valores da intensidade do sinal fluorescente em 333 nm indicaram que o F crítico foi de 5,1432 e o F foi de 0,5998. Como os valores de F são maiores que os valores de F crítico, os resultados estatísticos demonstram que os valores não podem ser considerados iguais estatisticamente.

Portanto, não se fez necessário nenhum ajuste de pH da solução para ser analisada por espectroscopia de fluorescência.

Já na figura 13 apresenta os espectros de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meios contendo diferentes concentrações de etanol, conforme os ensaios (i), (v) e (vi).

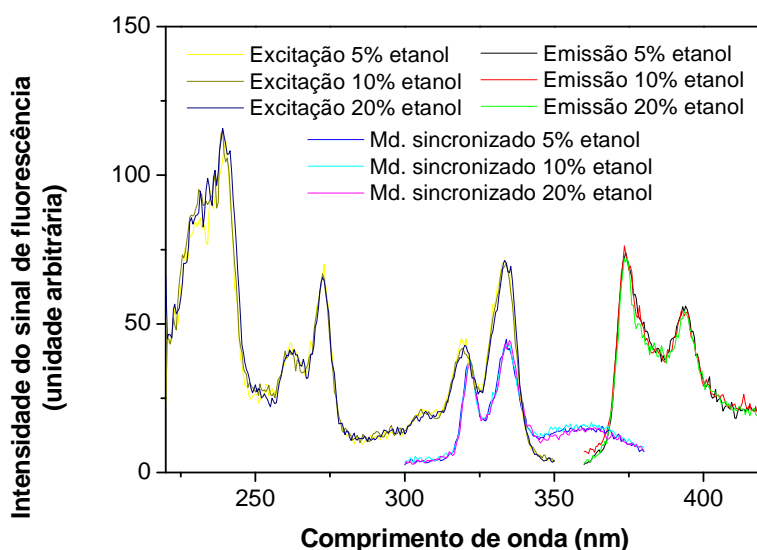


Figura 13 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio contendo 5, 10 e 20% de etanol.

Pela figura, pode-se observar que não ocorreu diferença estatística entre os espectros. Em posse dessa informação e baseado também na literatura

decidiu-se que seria usada a concentração de 20% de etanol nos sistemas solventes para os ensaios de adsorção.

No caso do espectro de excitação, o teste F aplicado as valores da intensidade do sinal fluorescente em 333 nm indicaram que o F crítico foi de 5,1432 e o F foi de 0,0863. No caso do espectro de emissão, o teste F aplicado as valores da intensidade do sinal fluorescente em 374 nm indicaram que o F crítico foi de 5,1432 e o F foi de 0,0999. E, por sua vez, no caso do espectro em modo sincronizado, o teste F aplicado as valores da intensidade do sinal fluorescente em 333 nm indicaram que o F crítico foi de 5,1432 e o F foi de 1,7194. Como os valores de F são maiores que os valores de F crítico, os resultados estatísticos demonstram que os valores não podem ser considerados iguais estatisticamente.

Outra questão que envolve soluções de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que apresentam pequena e dissolução lenta em água é a técnica usada para fazer as soluções. A literatura apresenta algumas formas que foram bastante difundidas no meio acadêmico.

Neves (2006) empregou ultrassom na solubilização de pireno. Almeida (2003) solubilizou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diclorometano, promoveu evaporação do solvente até secura com fluxo de nitrogênio e ressuspendeu em novo sistema solvente.

Para verificar qual dessas técnicas mais se adequaria as necessidades do presente trabalho foram realizados os testes citados no item 3.3.1..

Os resultados são apresentados na figura 14.

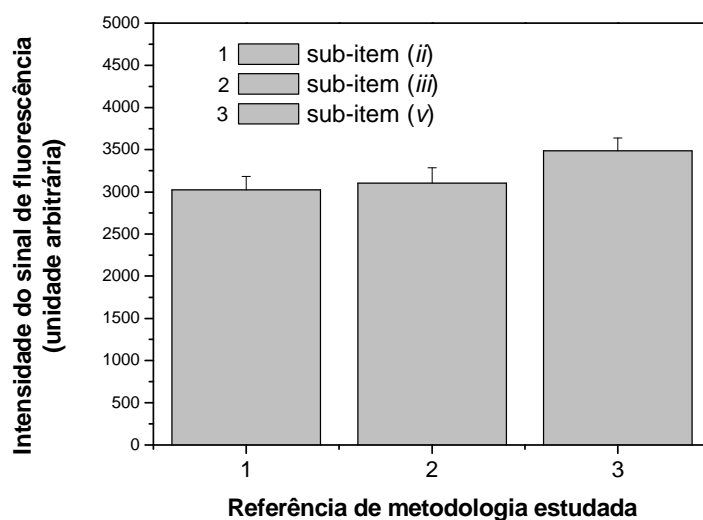


Figura 14 – Intensidade máxima nos $\lambda = 373, 5$ nm dos espectros de emissão de fluorescência das soluções dos sub-itens do item 3.3.1: (ii) – ultrassom por 3 minutos, (iii) – ultrassom por 8 minutos e (v) solubilização em diclorometano, seguido de ressuspensão em etanol

Ao aplicar o teste F, verificou-se que o F crítico foi de 5,1432 e o F de 20,5797, demonstrando que existe diferença estatística entre os valores obtidos pelas metodologias aplicadas. Na figura 14 observa-se que a solução em que o pireno apresentou a maior intensidade do sinal de fluorescência foi na metodologia que emprega solubilização do composto-alvo em diclorometano, evaporação do solvente até *secura* com fluxo de ar comprimido e ressuspensão em etanol:água (20% v/v). Esta foi então a metodologia escolhida para a solubilização do pireno.

4.3.

Ensaio preliminares – determinação do efeito do sistema solvente na solubilização do carbono orgânico presente no solo e necessidade de remoção de interferentes.

A análise de amostras em matrizes complexas pode ser um desafio analítico pelo efeito que a matriz tem sobre a resposta do analito a técnica utilizada (Almeida, 2003). No caso da fluorescência aplicada à análise de adsorção de pireno no solo, o efeito matriz pode ser bastante significativo. Em estudos de adsorção em batelada, parte do carbono orgânico que compõe a matéria orgânica do solo pode solubilizar em um sistema solvente como o utilizado nesse trabalho e apresentar espectros de excitação, emissão e modo sincronizado similares aos do pireno e interferir em sua análise (Schulman, 1977; Skoog et al., 2002, Borisover et al., 2006). Daí a necessidade de remoção de interferentes das amostras.

Para verificação da real necessidade desse procedimento, que envolve muitas etapas, perda de analito e aumento dos erros e desvios analíticos, foram obtidos espectros modo sincronizado das soluções descritas no item 3.3.2.. Os espectros de fluorescência da solução de todos os solos para ambas as massas utilizadas apresentaram uma intensidade de sinal de fluorescência no λ_{\max} menor ou igual a 5% do sinal obtido da solução de pireno após reação com o solo. Então, este sinal não significou um empecilho para a análise de pireno por espectroscopia de fluorescência nas condições estudadas. Em vista disso, o valor obtido da intensidade do sinal de fluorescência das soluções de solo foi

descontado de cada análise de pireno para cada solo respectivamente e não se fez necessário a inclusão da etapa de *clean up* das amostras.

4.4.

Determinação do tempo de equilíbrio em processos de adsorção

Na adsorção está envolvida uma série de processos que afetam diretamente a quantidade de compostos que realmente apresentam alguma interação química com a superfície adsorvedora em função do tempo. São exemplos, os processos de competição do sistema solvente e adsorvente pelos sítios de adsorção, a conformação estrutural e a estereoquímica desses sítios e a estabilidade química do adsorvente no meio, entre outras. No entanto, esses processos tendem a uma estabilização dinâmica, onde o número de moléculas adsorvidas na matriz adsorvedora fica estável (Chiou, 2002).

Essa dinâmica é avaliada quando se constrói um gráfico cartesiano do tempo (minutos) em função da quantidade de pireno adsorvida na massa de solo (Q).

Para avaliar qual o tempo que todos os processos acima citados levaram para se estabilizarem foram feitos dois grandes grupos de experimentos. A solução de solo e pireno foi mantida em rotação de 250 rpm, em um agitador mecânico, por 10, 20, 40, 80, 160, 320 (primeiro experimento), 640 e 1280 minutos (segundo experimento), sendo cada tempo de ensaio foi conduzido com cinco replicatas.

A figura 15 apresenta os gráficos de Q dos ensaios usando 2,5 g de solo e uma solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de pireno em um sistema água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaN_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

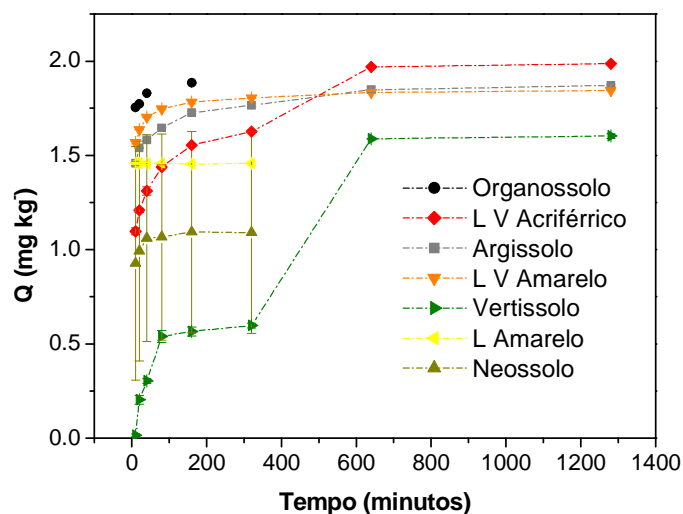


Figura 15 – Quantidade de pireno adsorvida em 2,5 g dos solos.

Pela figura, nota-se que os solos que apresentaram maior adsorção em função do tempo foram (1) Latossolo Vermelho Acriférico, (2) Organossolo, (3) Argissolo, (4) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, (5) Vertissolo, (6) Latossolo Amarelo e finalmente (7) Neossolo Quartzarênico.

Na tabela 2 foram apresentadas os dados físico-químicos mais relevantes dos solos e os compara com a ordem de adsorção.

Tabela 2 – Dados dos solos e sua ordem de maior Q.

Solo	Q	Argila	Carbono	Carbono	pH
	(mg Kg ⁻¹)	(< 0,002 mm)	orgânico	orgânico/ Argila	
		(g kg ⁻¹)			
LVwf	1,98	720	21,4	0,030	5,4
O	1,88	400	70,5	0,176	4,4
P	1,87	160	7,8	0,048	5,2
LVAAd	1,84	260	17,4	0,067	4,1
V	1,60	460	5,6	0,012	7,8
LA	1,45	440	1,4	0,003	5,1
RQ	1,09	40	1,8	0,045	5,4

Alguns trabalhos têm mostrado que o teor e a estrutura da matéria orgânica do solo têm um importante papel na cinética de adsorção de COH

(Guenzi, 1974; Browman e Chesters, 1977; Chiou et al., 1990, Pennel et al., 1995). No entanto, com os dados obtidos, não foi possível observar uma relação direta entre o aumento do teor de matéria orgânica proporcionando maior adsorção de quantidade de pireno nos solos nas condições estudadas.

O outro grupo de ensaio, no qual foi utilizado 5,0 g de solo e uma solução de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de pireno em um sistema água deionizada:etanol (20% v/v), CaCl_2 0,01 mol L^{-1} e NaN_3 0,01 mol L^{-1} , tem seus resultados apresentados na figura 16.

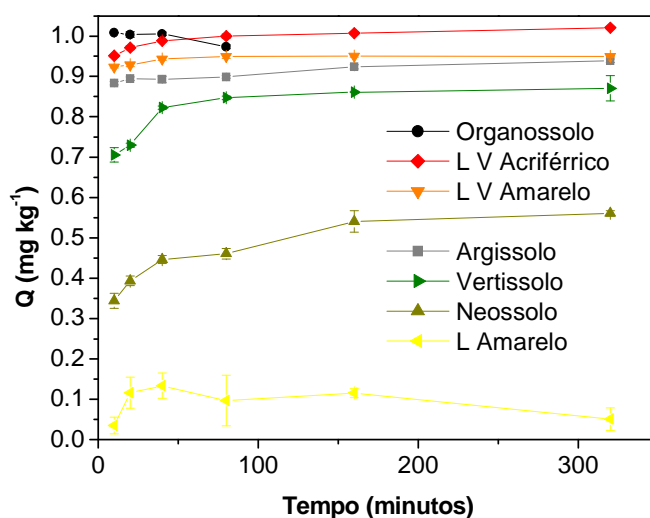


Figura 16 – Quantidade de pireno adsorvida em 5,0 g dos solos.

Pela figura 16, pode-se notar que os solos que apresentaram maior adsorção em função do tempo foram (1) Latossolo Vermelho Acriférico, (2) Organossolo, (3) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, (4) Argissolo, (5) Vertissolo, (6) Neossolo Quartzarênico e finalmente (7) Latossolo Amarelo.

An et al., 2005 em seu estudos utilizaram um solo com a 18,8% areia, 53,9% silte, 27,4% argilas e 0,1% matéria orgânica. Nos seus ensaios observaram que ao duplicar a concentração inicial de naftaleno de 1 para 2 mg L^{-1} , o Q também duplicou passando de 8 para 16 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o fenantreno, com soluções de concentração inicial de 2 e 4 mg L^{-1} , os Q foram em torno de 9 e 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Em relação ao tempo de equilíbrio, nota-se que os experimentos usando 5,0 g de solo apresentaram menores tempos em relação aos ensaios usando 2,5 g. As particularidade e diferenças nos experimentos e ensaios serão analisadas caso a caso.

O primeiro solo a ser observado é o Organossolo. É o solo que apresenta maior teor de MO. A figura 17 apresenta os Q obtidos nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g.

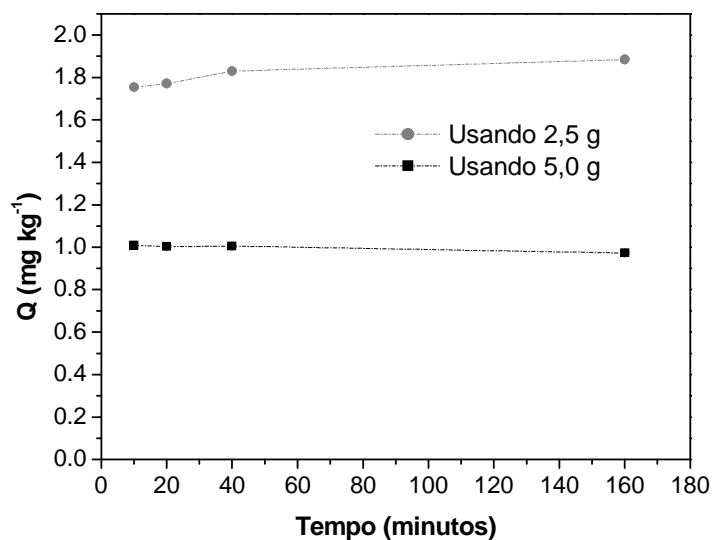


Figura 17 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Organossolo.

Observa-se pela figura uma significativa diferença entre os resultados obtidos usando diferentes massas iniciais de solo. Com a massa de 5,0 g observa-se que equilíbrio de adsorção foi atingido desde os primeiros 10 minutos, o qual se mantém até os 160 minutos posteriores. Usando a massa para 2,5 g, ocorre uma pequena diferença, que não é estatisticamente significativa, entre os valores de Q nos tempos de 10, 20 e 40 minutos. Observa-se também que o aumento da relação pireno/solo foi acompanhado pelo aumento de Q.

O processo apresentado usando a massa de 2,5 g parece se tratar de uma competição por sítios de sorção que também foi referido no trabalho de Chiou, (2002).

Braida et al. (2001) apresentaram em seu trabalho um experimento onde compararam a adsorção em função do tempo de duas soluções de pireno (4,3 e 92,7 $\mu\text{g L}^{-1}$). O experimento foi conduzido em um solo com 43,9% de carbono orgânico. Observaram que a partir do terceiro até o sexto dia de ensaio, o experimento com maior relação pireno/solo também apresentou maior Q. Igualmente, seu desvio padrão foi pequeno.

Gao et al. (2007) estudaram a adsorção de fenantreno em solos com diferentes teores de MO, que são respectivamente, Solo 1 – 4,90 g kg⁻¹, solo 2 – 13,9 g kg⁻¹, solo 3 – 13,5 g kg⁻¹, solo 4 – 19,1 g kg⁻¹, solo 5 – 22,9 g kg⁻¹, solo 6 – 41,7 g kg⁻¹. Observaram que o teor de analito adsorvido aumenta com o aumento do teor de MO do solo.

O segundo solo observado foi o LVwf. A figura 18 apresenta os resultados dos Q obtidos nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g.

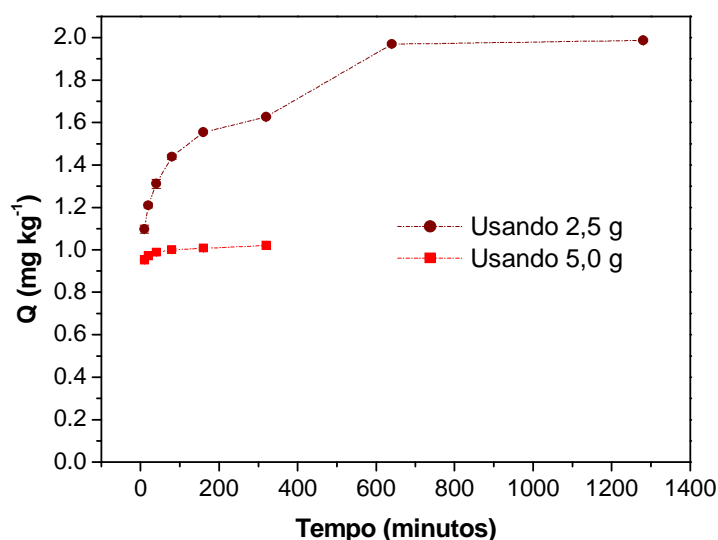


Figura 18 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LVwf.

Pela figura observa-se que o mesmo processo relatado para o Organossolo também ocorre para o LVwf. No entanto, algumas diferenças precisam ser notadas. Ele se apresenta como o maior Q em ambos os experimentos e o segundo maior teor de matéria orgânica. O tempo de equilíbrio (640 minutos) evidenciado pelo teste de Tukey no experimento com maior relação pireno/solo (2,5 g) é muito maior que o experimento com menor relação pireno/solo (5,0 g).

Semelhantemente, acredita-se que os mesmos processos de competição estejam ocorrendo nesse solo, só que em uma escala muito maior devido ao menor teor de matéria orgânica. Essa prerrogativa concorda com o trabalho de Chiou et al., (1983). Estudando um solo com 1,9% de MO e 21% de argilas, verificaram que a causa da não linearidade nas suas equações estava relacionada com a competição dos adsorbatos pelos sítios de sorção.

O próximo solo a ser comparado é o LVAd. Um solo característico por baixo teor de matéria orgânica e alto teor de argilas não expansivas.

A figura 19 apresenta os resultados dos Q obtidos nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g.

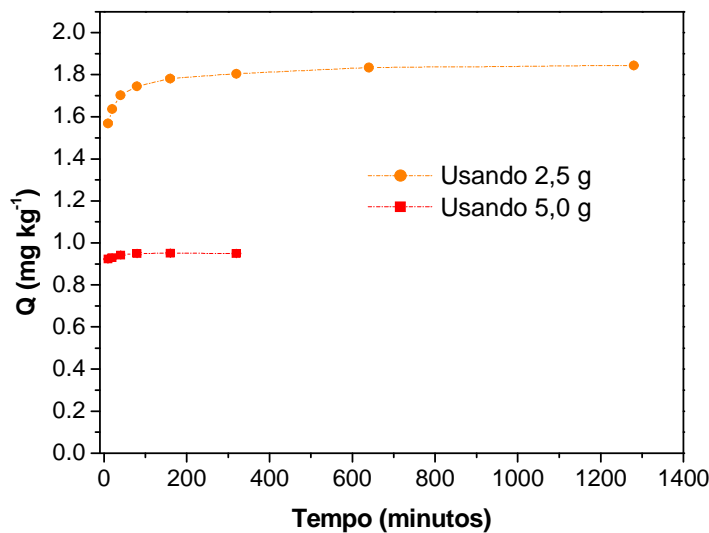


Figura 19 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LVAd.

O teste de Tukey indicou que o equilíbrio só ocorreu a partir dos 640 minutos no ensaio usando 2,5 g. Isso sugere uma intensa competição pelos sítios de adsorção. Já usando 5,0 g, o teste de Tukey indicou que o processo de equilíbrio estabilizou em 80 minutos, por isso os estudos foram interrompidos em 360 minutos usando essa massa de solo.

Um comportamento diferente do LVAd apresentou o P, o próximo solo a ser examinado. Na figura 20 estão os resultados dos Q obtidos nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g.

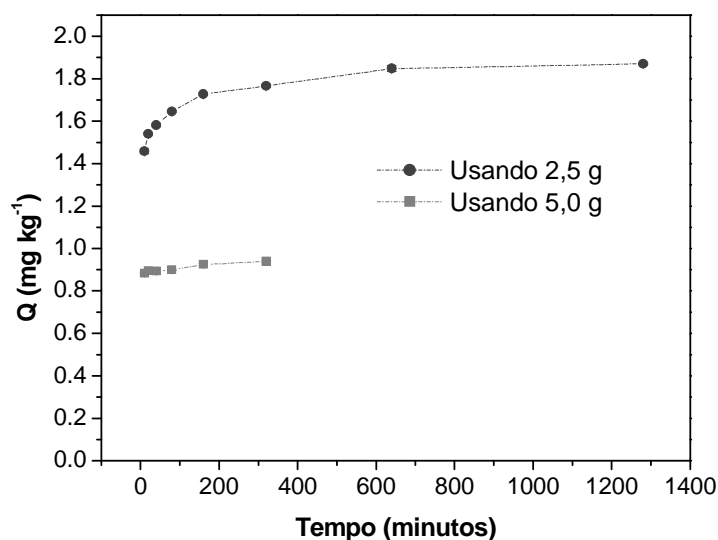


Figura 20 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Argissolo.

Esse solo demonstrou um longo processo de equilíbrio avaliado estatisticamente (1280 minutos) e uma rápida taxa de adsorção nos 160 primeiros minutos. Com a análise da reta desse período, a equação da regressão linear apresenta um $r = 0,96763$. Esse dado parece indicar que os processos de competição se estabelecem a partir de 160 minutos quando os últimos sítios ainda estão disponíveis.

Dos solos que foram estudados o que apresentou um comportamento mais pronunciado foi o vertissolo. Caracterizado por possuir argilas expansivas, foi com ele que se observou o comportamento mais dispare entre os dois experimentos realizados. Na figura 21 apresentam-se os resultados dos Q obtidos nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g.

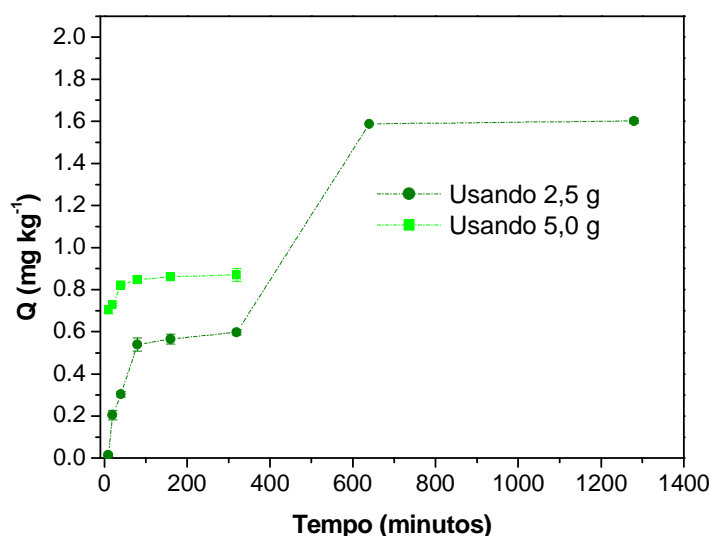


Figura 21 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Vertissolo.

Apresentam-se duas situações bastante distintas no gráfico. Usando 2,5 g, ocorre uma acentuada adsorção até 80 minutos. A partir de 80 minutos observa-se que o processo é mais lento até atingir 320 minutos, onde pode notar-se nova acentuação de Q. Em 640 minutos, o processo se estabiliza. Usando 5,0 g, o equilíbrio de adsorção é atingido em 80 minutos.

Uma possível razão para essa disparidade é a presença de argilas expansivas. Argilas normalmente não se caracterizam como sítios de adsorção para compostos orgânicos não iônicos (CONI). No entanto, com a expansão do espaço interlamelar provocada pela hidratação das argilas, parece que mais sítios de sorção ficaram disponíveis, levando a um aumento do Q. Consoante, foi possível verificar esse comportamento usando 5,0 g uma vez que a razão pireno solo é menor e existem muito mais sítios disponíveis para o analito se compararmos com a massa de 2,5 g.

Hwang e Cutright, (2002) estudando o comportamento do pireno em um solo caracterizado por alto teor de argilas expansivas (111 g kg⁻¹) e um baixo teor de MO (1,84%) também observaram que a hidratação das argilas favorecia o aumento do número de sítios de sorção e, conseqüentemente, o aumento de Q. Do mesmo modo, observaram também nos seus ensaios o que chamaram de readsorção. Esse processo por eles indicado parece muito com o processo observado para o vertissolo. Após atingir o equilíbrio, um novo processo de adsorção se inicia. Igualmente, atribuíram o fato a novos sítios de sorção

apresentados pela expansão das camadas interlamelares, o que conferiu grande área superficial interna.

O próximo solo a ser analisado é o LA. É um solo que se caracteriza por ter um perfil rico em argilas não expansivas e baixo teor de carbono orgânico. Os resultados dos Q obtidos nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g estão apresentados na figura 22.

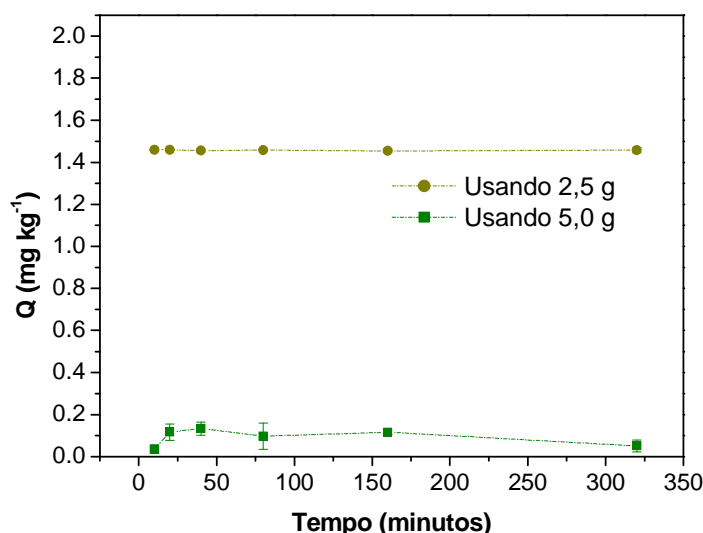


Figura 22 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LA.

Pela figura 22 observa-se que em ambos os ensaios o comportamento do pireno foi bastante diferente. Usando a menor relação pireno/solo, notou-se que ocorreu um pequeno processo de adsorção, onde apenas $0,0483 \text{ mg kg}^{-1}$ realmente adsorveram no solo. O processo caracterizou-se por um máximo de adsorção em 40 minutos ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$) e uma desorção acentuada até 320 minutos, onde do que havia adsorvido $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$ desorveram. Os ensaios foram acompanhados por altos desvios-padrão. No ensaio usando 2,5 g de pireno a relação pireno/solo na solução é maior, o que significa dizer que há mais pireno no sítio de sorção do que quando comparado com os experimentos usando 5,0 g de solo. Nos ensaios usando a maior relação pireno/solo, observou-se, com ajuda da análise estatística, que a adsorção já ocorreu a partir dos 10 minutos de ensaio. Parece que a adsorção do próprio pireno nos sítios proporcionou um aumento da área superficial destes, o que pode ter proporcionado condições para que um processo de adsorção se estabelecesse como o que foi observado.

O último solo a ter seu comportamento analisado é o RQ e seus dados estão apresentados na figura 23.

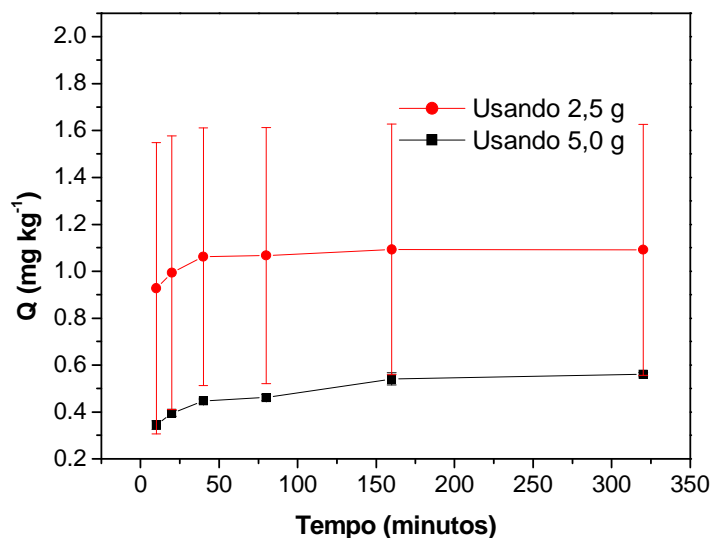


Figura 23 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Neossolo.

Na figura 23 apresenta-se um comportamento similar do pireno no Neossolo em ambas as relações pireno/solo. No entanto, fica evidenciado um maior desvio padrão nos ensaios com 2,5 g de solo. Embora seja constituído basicamente de areia na sua fração granulométrica, ele apresenta um teor de carbono orgânico de $1,8 \text{ g kg}^{-1}$. Essa matéria orgânica tem sua distribuição bastante irregular pelo solo. Como foram usadas várias amostras de massas diferentes, essa distribuição irregular ficou mais acentuada e provocou o aumento do desvio padrão no experimento usando maior relação pireno/solo. Neste último caso, as amostras de 2,5 g de solo apresentavam, inevitavelmente, maior diferença nos teores de carbono orgânico entre si do que as amostras de 5,0 g. Com esse fator ficou sugerido uma possível explicação para o aumento do desvio padrão pela competição pelos sítios de adsorção em diferentes proporções em cada amostra.

Braida et al., (2001) estudando a adsorção de fenantreno em um solo siltoso com 4,45% de MO denominado Mount Pleasant verificaram que este solo apresentava um menor tempo de adsorção em relação aos outros solos. Sua justificativa baseou-se na adsorção do adsorbato na MO do solo, uma vez que o silte normalmente não participa dos processos adsortivos.

4.5. Determinação das curvas de adsorção e constantes de partição

Diferentes solos, formados sob diferentes condições pedológicas e que apresentem diferentes teores de MO e argilas podem apresentar diferentes curvas de adsorção e coeficientes de partição.

Essa dinâmica é avaliada quando se constrói um gráfico que correlaciona diversas concentrações do analito que estão em equilíbrio (C_e) com a quantidade que ficou adsorvida no solo (Q) em função do tempo de equilíbrio, que, no caso deste estudo, foi fixado em 1280 minutos. A figura 24 apresenta o gráfico referente a esses ensaios.

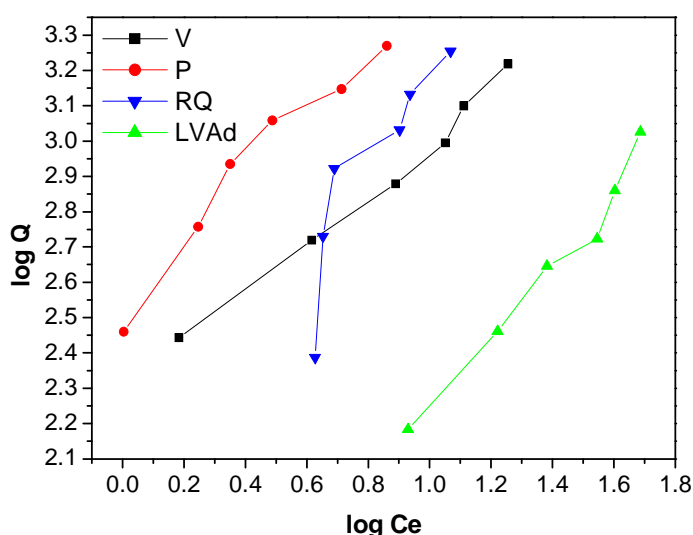


Figura 24 – Curvas de adsorção de pireno nos solos brasileiros.

Em seguida, algumas considerações serão feitas sobre os processos estudados e as metodologias aplicadas. Nesse trabalho aplicaram-se duas metodologias distintas para análise de isotermas de adsorção obtidas nos ensaios já descritos. A primeira consiste em gerar uma reta a partir dos logaritmos dos eixos do plano cartesiano (Q e C_e , conseqüentemente $\text{Log } Q$ x $\text{Log } C_e$). A partir da equação dessa curva, com seu coeficiente angular, obter o valor de $\text{Log } K_d$. Em seguida, obter K_d e, por conseguinte, o K_{oc} a partir da fração de matéria orgânica dos solos.

A outra metodologia consiste em usar um software chamado IsoFit. Ele analisa os dados experimentais, confronta com as equações de adsorção mais

comuns descritas na literatura, analisa os resíduos gerados entre os dados experimentais e seus cálculos teóricos e faz um modelo matemático de como seriam os dados calculados pelas equações já apresentadas levando em consideração esse resíduos. Foram consideradas para escolha da equação que melhor representa a adsorção do pireno nos solos estudados os dados de R , R^2 , a sensibilidade aos parâmetros da equação e o *Corrected Akaike Information Criterion* (AICc), que não apresenta uma tradução fiel para o português.

A primeira forma tem como desvantagem produzir altos desvios dos valores logarítmicos nas bordas (valores máximos e mínimos da curva) em relação aos valores reais. No que tange a segunda, não é em todos os casos que uma curva pode ser modelada por uma equação de adsorção já descrita na literatura, exigindo um novo modelo.

4.5.1.

Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o LVAd

O LVAd é um solo com um teor de MO de $17,4 \text{ g kg}^{-1}$. A figura 25 apresenta a curva de adsorção obtida experimentalmente para este solo.

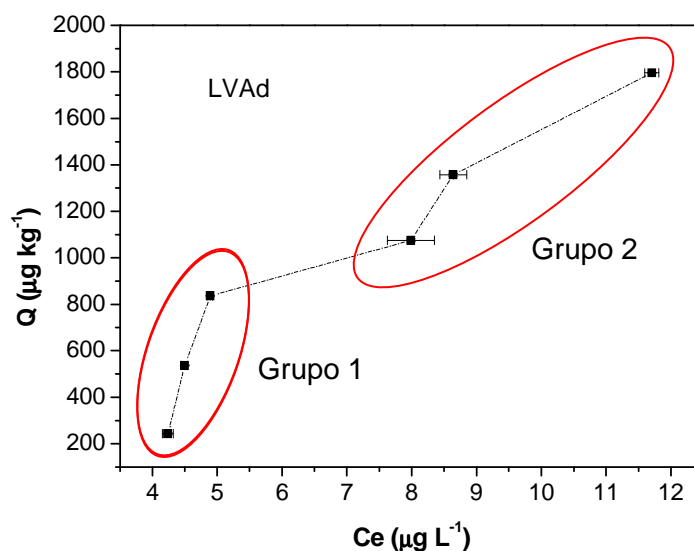


Figura 25 – Curvas de adsorção de pireno em LVAd.

Pode notar-se que nesse solo a adsorção apresenta comportamento bastante diferente dos demais solos. Visualmente, pode-se inferir que o processo ocorreu em duas etapas. A primeira, relativa as soluções que tinham

as menores concentrações de pireno e a segunda, com as soluções que apresentavam as maiores concentrações de pireno usadas nos estudos.

O primeiro estudo para entender os processos ocorridos nesse solo partiu da obtenção do valor de Log Kd a partir dos logaritmos de Ce e Q. A figura 26 mostra o gráfico que o representa.

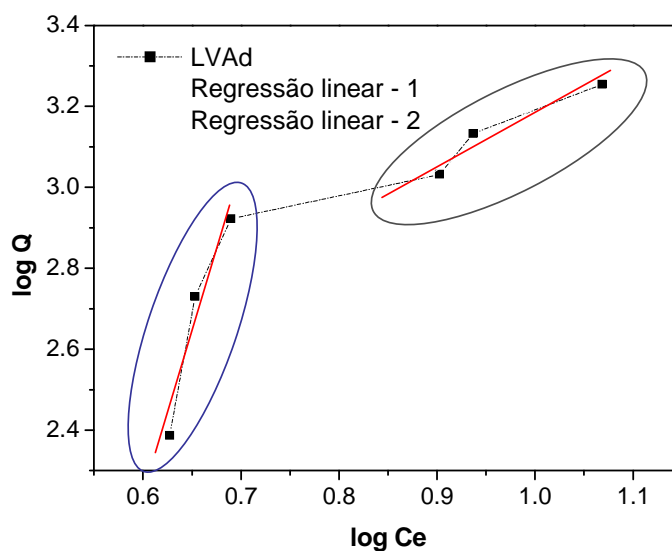


Figura 26 – Curvas de adsorção de pireno em LVAd com suas regressões lineares.

Para o cálculo dos coeficientes de partição a partir desse artifício matemático foi necessário utilizar a regressão linear e obter um coeficiente de regressão linear próximo de 1. Esse coeficiente indica estatisticamente quão próximo estão os resultados obtidos experimentalmente da reta obtida a partir da regressão linear. Sendo que a partir da reta da regressão linear é possível obter Kd e Koc.

A tabela 3 apresenta os valores da equação da reta, Kd e Koc calculados para o LVAd.

Tabela 3 – Valores de Kd e Koc calculados para LVAd.

Grupo 1				Grupo2			
Parâmetro	Valor	Erro		Parâmetro	Valor	Erro	
A	-2.82042	1.43825		A	1.95215	0.33487	
B	8.37663	2.18878		B	1.22523	0.34458	
R	SD	N	P	R	SD	N	P
0.96752	0.09698	3	0.16271	0.96265	0.04267	3	0.17454
Equação da reta: $Y = A + B * X$				Equação da reta: $Y = A + B * X$			
$Y = -2.82042 + 8.7366 * X$				$Y = 1.9515 + 0.33487 * X$			
Log Kd = 1.19838				Log Kd = 1.9515			
Kd = 1.51×10^{-3}				Kd = 89.44			
foc = 0.0174				foc = 0.0174			
Koc = 0,0868				Koc = 5140.23			

A curva de adsorção desse solo em muito se parece com a curva em S. Nesse perfil, observou-se que em baixas concentrações iniciais, parece ocorrer uma baixa afinidade do adsorvente pelo adsorbato, sendo que o processo que prevaleceu foi a adsorção da água presente na fase líquida em vez do composto de interesse do estudo. Já em maiores concentrações, sugere-se que ficou estabelecida uma competição entre o pireno e o sistema solvente pelos sítios de adsorção ainda restantes, sendo que o pireno teve uma maior taxa da adsorção. Poucos são os trabalhos na literatura que apresentam resultados semelhantes.

Means et al. (1980) estudaram alguns solos americanos e descreveram os resultados obtidos de Koc. Dos estudados, os que mais se aproximam em valores de Koc ao LVAd são EPA 8 com foc de 0,015 (koc de 67467) e EPA 9 com foc de 0,011 (koc de 64706).

Em seguida, partiu-se para o estudo da equação que melhor descreveria o comportamento do pireno no solo. A equação que melhor descreveu o comportamento do pireno em LVAd foi isoterma de Langmuir com linearização, embora seu R^2 não seja aceitável do ponto de vista estatístico (0,919). Este resultado indica que é baixa a correlação entre os dados experimentais e os dados modelados. A figura 27 apresenta os resultados experimentais e o modelo calculado a partir da equação.

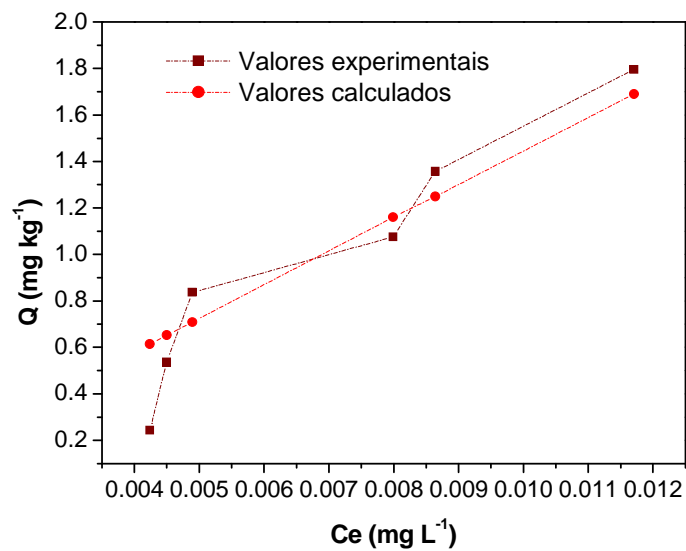


Figura 27 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em LVAd.

4.5.2. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o P

A figura 28 apresenta a curva de adsorção obtida experimentalmente para este solo.

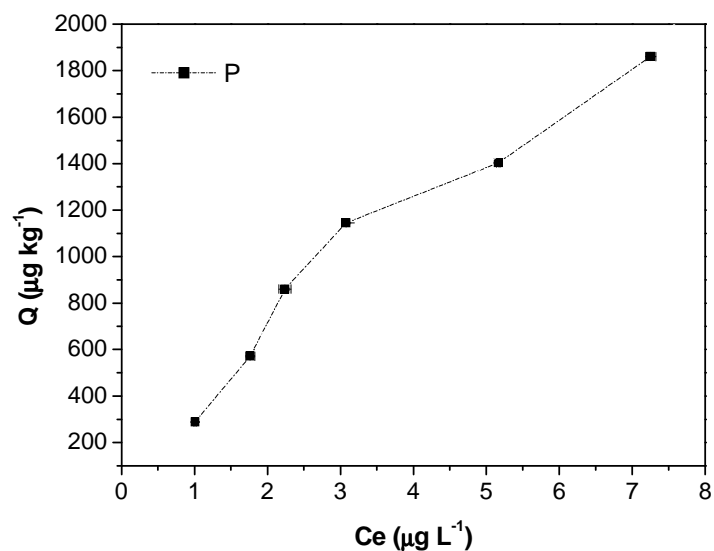


Figura 28 – Curva de adsorção obtida para P.

Novamente procedeu-se o calculo de Log Ce x Log Q para obtenção da equação da regressão linear, e partir dela, os coeficientes de partição, que estão descritos na figura 29 e na tabela 5.

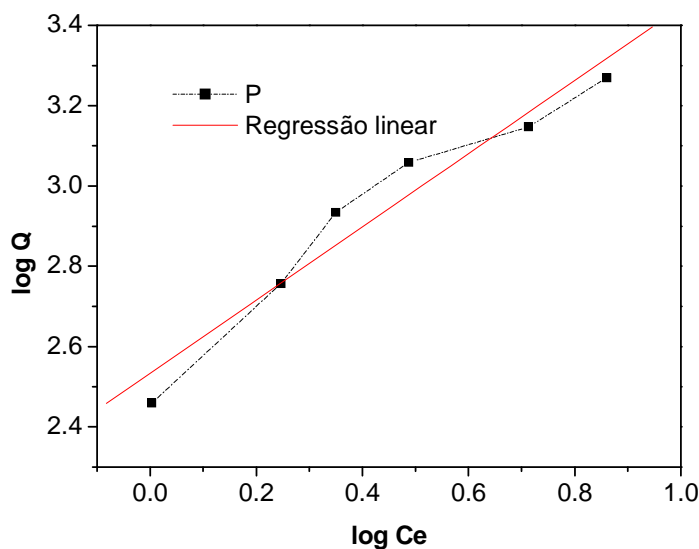


Figura 29 – Curva de adsorção obtida para P com sua regressão linear.

Tabela 5 – Valores de Kd e Koc calculados para P.

Parâmetro	Valor	Erro	
A	2,053329	0,05691	
B	0,912	0,10788	
R ²	SD	N	P
0,97314	0,07551	6	0.00107
Equação da reta: Y = A + B * X			
Y = 2,53329 + 0,912 * X			
Log Kd = 2,53329			
Kd = 341,4			
foc = 0,0078			
Koc = 43769,23			

O resultado de R² obtido a linearização da curva, R e R² obtidos da modelagem com IsoFit indicam que para o P o processo de adsorção é um único processo, diferentemente do LVAd. Com o uso do programa IsoFit pode-se observar que a adsorção de Pyr em P é melhor descrita pela isoterma de Langmuir.

A figura 30 apresenta os dados experimentais juntamente com os dados calculados a partir da equação de Langmuir.

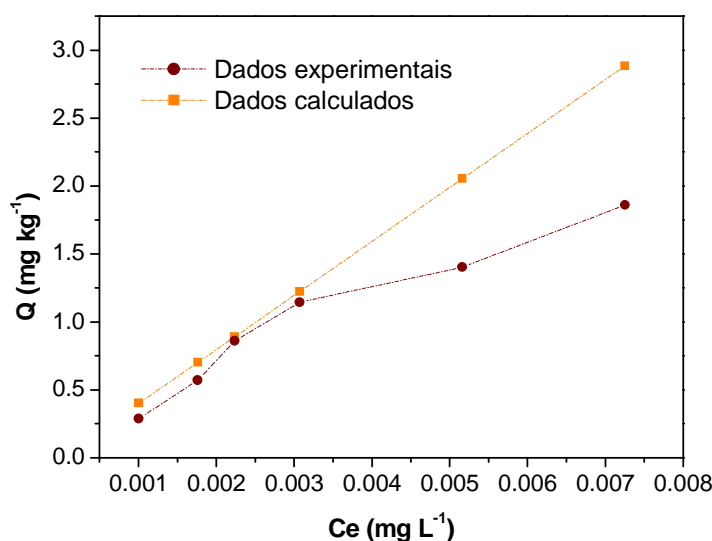


Figura 30 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em P.

Pela figura 30 observa-se que mesmo a equação de Langmuir não explica totalmente o processo estudado. Com o aumento da concentração, tende a ocorrer o desvio dos dados experimentais frente aos dados calculados. Isso pode ser explicado pela competição das moléculas de pyr pelos sítios de sorção. Quanto maior a concentração, maior é essa competição. Visto que os sítios têm uma capacidade limitada de sorção, observou-se a saturação dos sítios a partir de $C_i = 60 \mu\text{g L}^{-1}$ de pyr.

4.5.3.

Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o V

A figura 31 apresenta a curva de adsorção para o V.

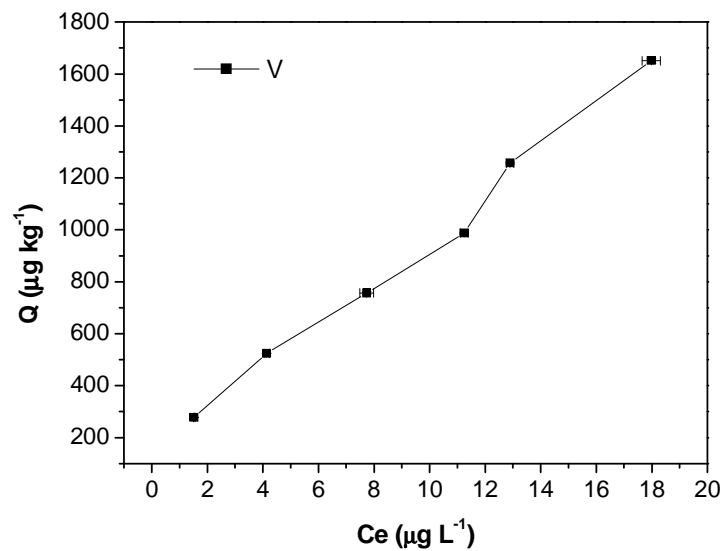


Figura 31 – Curva de adsorção obtida para V.

Novamente procedeu-se o cálculo de $\text{Log } C_e \times \text{Log } Q$ para obtenção da equação da regressão linear, e partir dela, os coeficientes de partição. Os dados estão apresentados na figura 32 e na tabela 6.

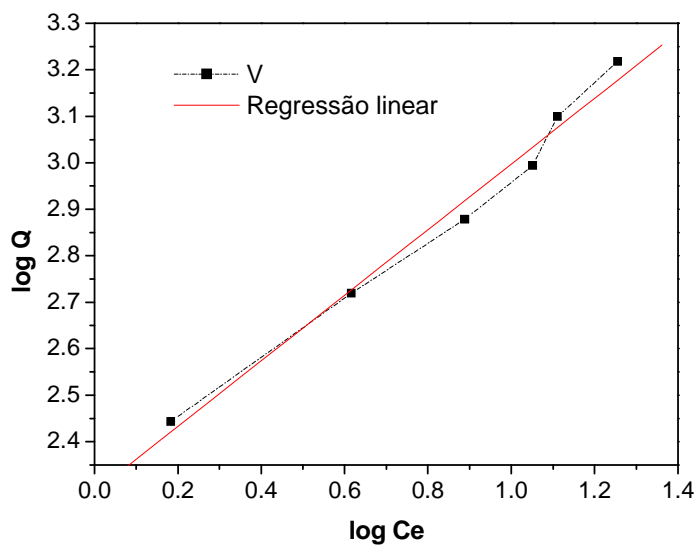


Figura 32 – Curva de adsorção obtida para V com sua regressão linear.

Tabela 6 – Valores de Kd e Koc calculados para V.

Parameter	Value	Error	
A	2,29159	0,04029	
B	0,70591	0,04363	
R	SD	N	P
0,99245	0,03836	6	<0,0001
Equação da reta: $Y = A + B * X$			
$Y = 2,29159 + 0,04029 * X$			
Log Kd = 2,29159			
Kd = 195,7			
foc = 0,0056			
Koc = 34946,42			

A partir da análise realizada no programa IsoFit, verificou-se que a isoterma que melhor descreve o comportamento do pireno é a isoterma linear. Comparando os resultados experimentais com os calculados a partir da equação linear, verificou-se que o modelo atende bem a curva de adsorção obtida para esse solo, o que pode ser visto na figura 33.

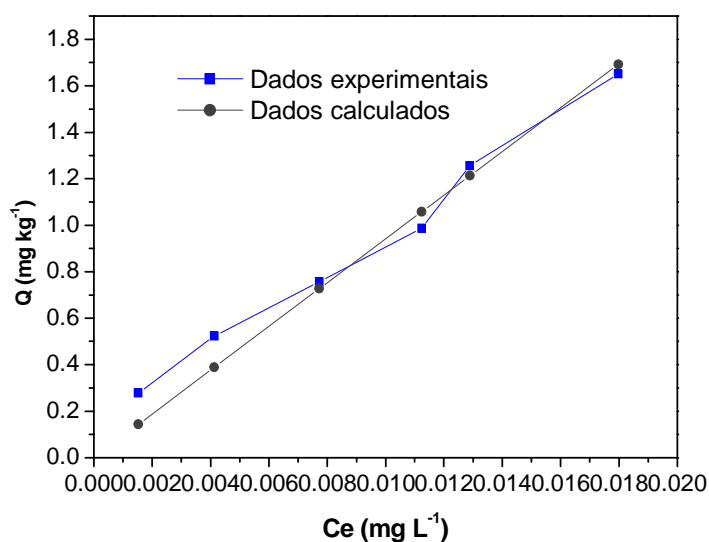


Figura 33 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em V.

A figura 33 corroborou dados da literatura que sugerem que as argilas expansivas podem servir como sítios de adsorção para compostos orgânicos (Chiou et al, 1983). Ainda, os resultados sugeriram que o incremento de sítios de

sorção resulta na redução da competição pelos mesmos levando a formação de uma isoterma linear. Em muito a curva do V assemelha-se a curva C. Essa teoria afirma que a inclinação da curva é independente da quantidade de adsorbato inicial. Este fenômeno pode ser resultado da abundância de sítios de adsorção. Carmo et al, (2000) e Gonen e Rytwo, (2006) verificaram em seus trabalhos que argilas podem ser sítios de adsorção, especialmente se parentare matéria orgânica associada a sua fração mineral. Chiou, (2002) afirma que as frações minerais do solo que não estão saturadas também são sítios de sorção.

4.5.4.

Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o RQ

A figura 34 apresenta a curva de adsorção para o RQ.

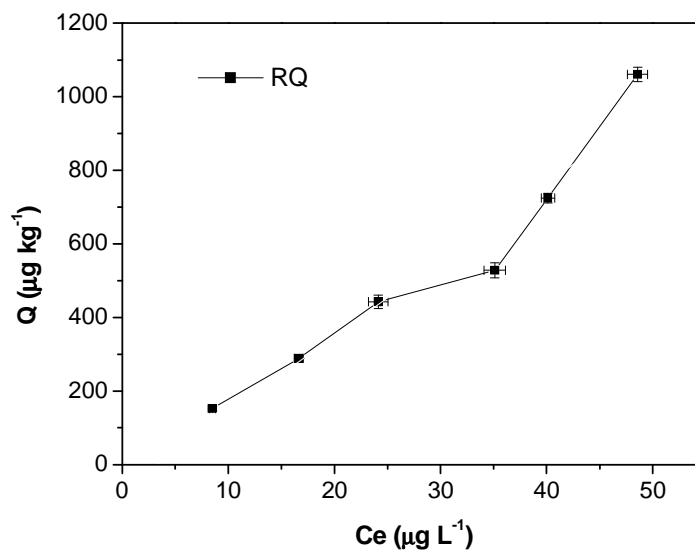


Figura 34 – Curva de adsorção obtida para RQ.

Pela figura 34, observa-se alguns desvios padrão tanto em C_e quanto em Q bem maiores do que os outros encontrados nos outros solos. Eles ocorrem devido à distribuição irregular de MO pelo solo. Como as amostras usadas nos ensaios eram pequenas (2,5 g), é possível que algumas replicatas apresentassem maior quantidade de MO que outras, por isso a ocorrência dos desvios. Esta abordagem já foi feita anteriormente

A figura 35 e a tabela 7 apresentam a curva de adsorção para o RQ e os dados referentes a análise de regressão linear.

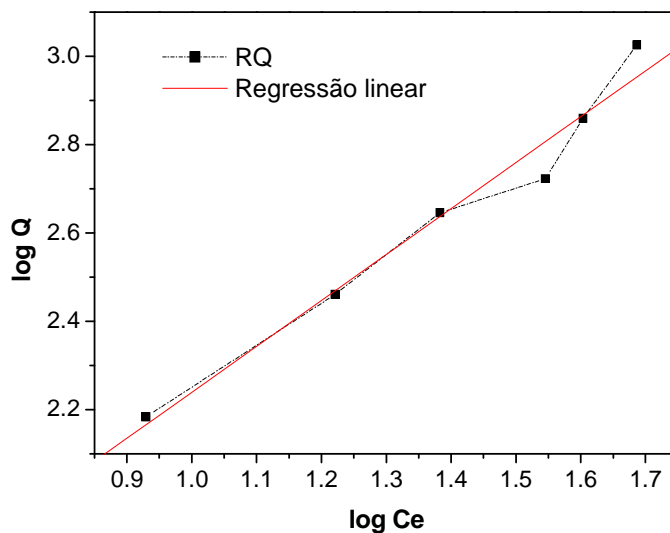


Figura 35 – Curva de adsorção obtida para RQ com sua regressão linear.

Tabela 7 – Valores de Kd e Koc calculados para RQ.

Parameter	Value	Error	
A	1,19838	0,12704	
B	1,04064	0,08957	
R^2	SD	N	P
0,9855	0,05652	6	3,14E-04
Equação da reta: $Y = A + B * X$			
$Y = 1,19838 + 1,04064 * X$			
Log Kd = 1,19838			
Kd = 15,78			
foc = 0,0018			
Koc = 8766,67			

Os resultados obtidos pelo uso do software IsoFit indicaram que a isoterma que melhor descreve, no caso do RQ, a adsorção de pireno é a isoterma BET, como pode ser visto na figura.

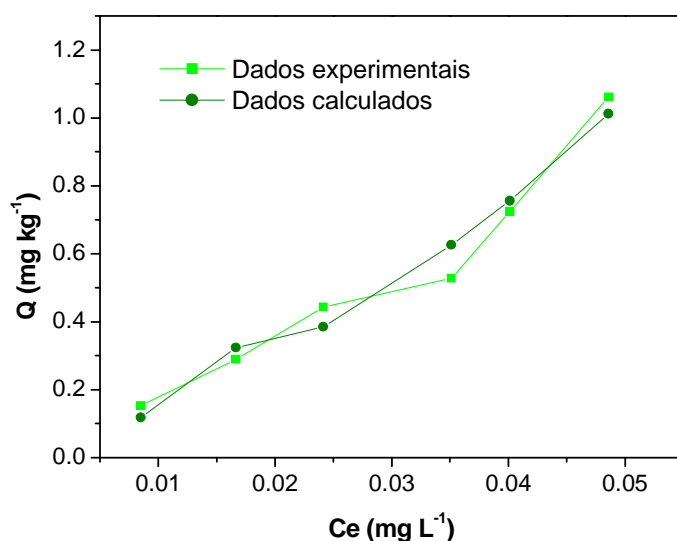


Figura 36 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em RQ.

Means et al, (1980) em seu trabalho apresentou um solo com uma foc muito parecida com a do RQ. No entanto, seu Koc foi significativamente diferente (59515). Isso sugere que outros fatores além do teor da matéria orgânica influenciam nos resultados de adsorção. A água ocupando sítios de adsorção, a presença de argilas não expansivas e a composição da MO podem influenciar no processo de adsorção (Chiou, 2002)

4.5.5. Determinação da curva de adsorção e constantes de partição para o LA

A figura 37 apresenta a curva de adsorção para o LA.

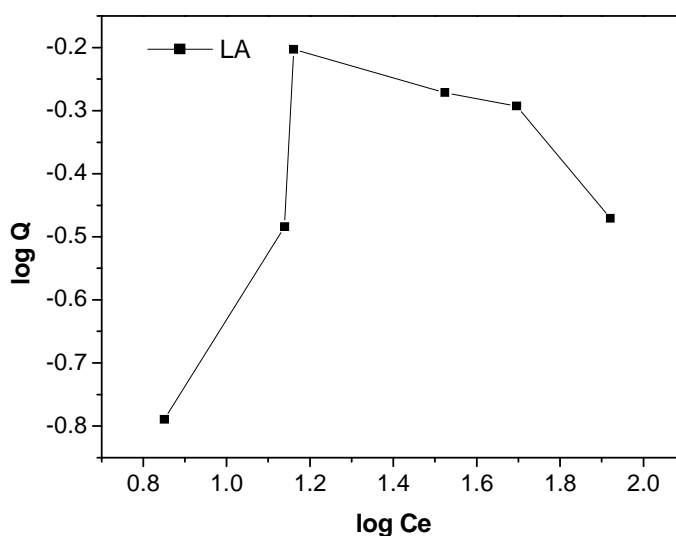


Figura 37 – Curva de adsorção obtida para LA.

Pela figura 37 pode-se observar que o mesmo comportamento irregular observado nos outros experimentos de determinação do tempo de equilíbrio repetiu-se nos experimentos para determinação da curva de adsorção.

Vários trabalhos já citados correlacionam a adsorção com a quantidade de carbono orgânico e a presença de argilas expansivas. Então, parece que devido ao seu baixo teor de carbono orgânico ($1,4 \text{ g kg}^{-1}$) e a ausência de argilas expansivas os processos de adsorção nesse solo não ocorrem em quantidades semelhantes aos demais estudados e nem podem ser descritos pelas equações apresentadas na literatura. Optou-se, então, por não mais continuar os estudos com esse solo.

No entanto, um fator é bastante preocupante. O latossolo amarelo em muito se assemelha com solos degradados do Brasil. Esses solos apresentam baixos teores de matéria orgânica e ausência de argilas expansivas. Se assumirmos que o latossolo apresenta baixa capacidade de sorção, podemos inferir que a presença de xenobióticos nesse solo pode atingir outros compartimentos ambientais, tais como aquíferos, ou sofrer percolação por subcamadas dos solos atingindo outras regiões.

4.5.6. Comparação dos resultados obtidos para os diversos solos.

A tabela 8 apresenta uma comparação dos resultados dos resultados obtidos.

Tabela 8 – Resultados obtidos para os ensaios de adsorção.

Parâmetro	LVA _d	P	V	RQ	LA	O	LV _{wf}
Argila (g kg ⁻¹)	260	160	460	40	440	400	720
Carbono Orgânico (g kg ⁻¹)	17,4	7,8	5,6	1,8	1,4	70,5	21,4
K _d	46,24	341,4	159,7	15,75	NM		24,97
K _{oc}	2657,47	43769,23	34946,42	8750	NM		11670,4
Isoterma	Langmuir com partição	Langmuir	Linear	BET	NM		Linear

NM – não quantificado

Por essa tabela pode-se observar que a adsorção de pireno nos solos estudados não depende exclusivamente do seu teor de MO.

Notou-se que os diferentes tipos de solos apresentaram diferentes valores de K_{oc}. Embora não tenham sido realizados estudos espectroscópicos, parece que a adsorção está mais ligada ao tipo de material orgânico do que a sua quantidade (Chiou, 2002). Isso foi demonstrado quando se compara os resultados do LA com RQ e de LVA_d com LV_{wf}.

Adicionalmente, mesmo com diferenças, a maioria dos solos estudados tem as suas curvas de adsorção explicadas pela isoterma de Langmuir e suas derivações. Isso indica, a princípio, que os processos acompanham os postulados de Langmuir.

Outra importante questão é que as faixas encontradas na literatura para valores de K_{oc} são significativamente diferentes das que foram elucidadas nesse trabalho. Esses valores nos sugerem que é de grande importância a realização de mais estudos nessa área e que a importação de dados da literatura obtidos usando solos significativamente diferentes dos nossos deve ser feita sobre

grande cautela. Ademais, uma única unidade de solo não pode ser tomada como referência para as demais existentes, uma vez que os koc encontrados nos solos brasileiros estudados são significativamente diferentes entre si. Mesmo dentro de solos que pertencem ao mesmo primeiro nível de classificação de solos, como é o caso dos latossolos estudados, estes apresentaram distintas isotermas de adsorção de pyr.

Por uma série de problemas de ordem técnica não foi possível realizar os estudos das curvas de adsorção com o O e LVwf.

5 Conclusões

Nos ensaios preliminares, observou-se que não houve necessidade de *clean up* para quantificação por fluorescência das amostras do sobrenadante da reação de adsorção de pireno em solo. Verificou-se ainda que a faixa de pH estudada e a presença de etanol dentro das concentrações envolvidas no trabalho não afetaram o sinal fluorescente do analito. Em conjunto, embora a presença dos sais envolvidos na reação de adsorção tenha interferido no sinal de fluorescência do composto, este fenômeno não invalidou o uso da técnica para determinação de pyr em amostras de solução de solo. E por dados apresentados em literatura, verificou-se que o teor de etanol que viabiliza a solubilidade do pireno (20% v/v) não afetou o processo de adsorção comportando-se como um cossolvente.

Para todos os solos, observou-se que, quando mudada a massa inicial de solo de 2,5 para 5,0 g, diferentes tempos de reação foram necessários para que o processo de sorção atingisse o equilíbrio. Depois de testadas diferentes massas iniciais de solos, observou-se que a menor massa revelou maiores competições pelos sítios de sorção. E ainda em função dessa maior competição, os perfis das curvas obtidas do LVwf e do V usando diferentes relações pireno/solo apresentaram diferenças significativas quando comparadas entre si.

Notou-se ainda que não foi somente o teor de matéria orgânica o responsável direto pelo equilíbrio dinâmico do processo de adsorção. A presença de argilas expansivas pode contribuir para que a Q nos solos aumente, como foi o caso do V.

No que tange ao Latossolo amarelo viu-se que este apresentou uma tendência de dessorção com o decorrer dos experimentos. O que representa um alerta. Os resultados sugerem que este solo aparentemente apresentaria baixa retenção de pyr.

Nos ensaios usando o RQ, observou-se que a distribuição da MO no solo é irregular, a variação da massa usada nos ensaios repercutiu no aumento do desvio padrão.

Em se tratando os estudos de curvas de adsorção, podemos notar que os solos estudados apresentam características físico-químicas e koc muito diferentes e que esses solos não podem ser encarados com a mesma unidade representativa para adsorção de pireno.

Viu-se que o LVAd apresentou um processo que ocorre em duas etapas que estão diretamente relacionadas com a disponibilidade de sítios de adsorção e que foi caracterizado pela curva S. No caso do P, observou-se que a isoterma que melhor descrever a adsorção de Pyr neste solo é a de Langmuir. No entanto, em altas concentrações, os sítios de sorção saturam e ocorre um significativo desvio dos dados experimentais frente aos calculados pelo modelo proposto.

Novamente com o V observou-se na sua curva de adsorção relevante contribuição das argilas expansivas como sítios de sorção, o que aumentou significativamente a quantidade de sítios, levando o processo a ser explicado por uma isoterma linear.

6

Bibliografia

ALMEIDA, F. V. **Bases técnico-científica para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes**. 2003. Tese. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2003.

AN, T.; CHEN, H.; ZHAN, H.; ZHU, K.; BERNDTSSON, R. Sorption kinetics of naphthalene and phenanthrene in loess soils. **Environmental Geology**, 47, p. 467–474, 2005.

BAIRD, C. **QUÍMICA AMBIENTAL**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos. 2002.

BORISOVER, M.; LAOR, Y.; BUKHANOVSKY, N.; SAADI, I. Fluorescence-based evidence for adsorptive binding of pyrene to effluent dissolved organic matter. **Chemosphere**, 65, p. 1950–1934, 2006.

BOUCHARD, D. C. Sorption kinetics of PHA in methanol–water systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, 34, p. 107–120, 1998.

BRAIDA, W. J.; WHITE, J.; FERRANDINO, F.; PIGNATELLO, J. Effect of Solute Concentration on Sorption of Polyaromatic Hydrocarbons in Soil: Uptake Rates. **Environmental Science Technology**, 35, p. 2765-2772, 2001.

BROWMAN, M. G.; CHESTERS, G. **The solid-water interface: transfer os organic pollutants across the solid-water interface**. 1.ed. Nova York:Wiley, 1977. p. 49-105.

CARMO, A.; HUNDAL, L.; THOMPSON, M. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients. **Environmental Science Technology**, 34, p. 4363-4369, 2000.

CHIOU, C. T. **Partition and adsorption of organic contaminants en environmental system**. Nova Jersey:Wiley, 2002.

CHIOU, C. T.; KILE, D. E. Effects of Polar and Nonpolar Groups on the Solubility of Organic Compounds in Soil Organic Matter. **Environmental Science Technology**, 28, p. 1139-1144, 1994.

CHIOU, C. T.; LEE, J. F.; BOYD, S. A. The surface area of soil organic matter. **Environmental Science Technology**, 24, p. 1164-1166, 1990.

CHIOU, C. T.; PORTER, P. E.; SCHMEDDLNG, D. W. Partition equilibrium of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. **Environmental Science Technology**, 17, p. 227-231, 1983.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, 29, p. 657-661, 2006.

DUBININ, M. M. Pore structure and adsorption properties of active carbons. Walker (ed.) *Chemistry and Physics of Carbons*, 2, Bekker: Nova York, 51-120, 1966.

EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGORPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Serviço Nacional de Levantamento e conservação de solos. 1999.

GAO, Y.; XIONG, W.; LING, W.; XU, J.; WANG, X.; LI, Q. Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils. **Journal of Hazardous Materials**, 140, p. 138–144, 2007.

GONEN, Y.; RYTWO, G. Using the dual-mode model to describe adsorption of organic pollutants onto an organoclay **Journal of Colloid and Interface Science**, 299, p. 95–101, 2006.

GUNASEKARA, A. S.; XING, B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. **Journal of Environmental Quality**, 32, p. 240–246, 2003.

GUENZI, W. D. (org). **Pesticides in soil and water**. Madisom: Soil Science Society of America. p. 223-256. 2005.

HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil. **Environmental Pollution**, 117, p. 371–378, 2002.

He, Y.; .Xu, J.; Wang, H.; Zhang, Q. Muhammad, A. Potencial contribution os clays and organic matter to pentachlorophenol retention in soils. **Chemosphere** 64, p. 497-505, 2006.

HURTUBISE, R. J. **Phosphorimetry: Theory, Instrumentation and Applications**. VCH: Nova York, 1990.

INGLE, J. D.; CROUCH, S. R. **Spectrochemical Analysis**. Prentice Hall, New Jersey, 1^a ed., 1988.

ISOFIT for Free software foundation, version 2.1: data analysis software. 1991. Conjunto de programas.

KILE, D. E.; CHIOU, C. T.; ZHOU, H; LI, H; XU, H. Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters. **Environmental Science Technology**, 29, p. 1401-1406, 1995.

KIMBLE, K. D.; CHIN, Y. The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol/water mixtures. **Journal of Contaminant Hydrology**, 17, p. 129-143, 1994.

KONDRACKI, M. A. A.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para o cromo (III) em latossolos. **Scientia Agrícola**, 58, 567-572, 2001.

LEBOEUF, E.; WEBER, W. J.; Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior. **Environmental Science Technology**, 34, p. 3632-3640, 2000.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A. Predicting adsorption isotherms for aqueous organics micropollutants from activated carbon and pollutant properties. **Environmental Science Technology**, 39, p. 3393-3400, 2005

LIANG, C.; DANG, Z.; XIAO, B. Equilibrium sorption of phenanthrene by soil humic acids. **Chemosphere**, 63, p. 1961-1968, 2006.

LONG, C.; LU, J.; LI, A.; HU, D.; LIU, F.; ZHANG, Q. Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: equilibrium and kinetic characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, 150, p. 656-661, 2008.

MANAHAN, S. E. **FUNDAMENTALS OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**. 2ª Ed., Lewis Publishers. Flórida, 2001.

MAO, J. D.; HUNDAL, L. S.; THOMPSON, M. L.; SCHMIDT-ROHR, K. Correlation of Poly(methylene)-Rich Amorphous Aliphatic Domains in Humic Substances with Sorption of a Nonpolar Organic Contaminant, Phenanthrene. **Environmental Science Technology**, 36, p. 929-936, 2002.

MEANS, J. C.; WOOD, S. G.; HASSETT, J. J.; BANWART, W. L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. **Environmental Science Technology**, 14, p. 1524-1528, 1980.

NEVES, R. L. S. **Avaliação da contaminação de óleo no ambiente estuarino da Baía de Guanabara (RJ) pela determinação fluorimétrica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) na bÍlis de peixes *Mugil Liza***. 2006. Dissertação. Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

PAN, B.; XING, B. S.; LIU, W. X.; TAO, S.; LIN, X. M.; ZHANG, X. M.; ZHANG, Y. X.; XIAO, Y.; DAI, H. C.; YUAN, H. S. Distribution of sorbed

phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. **Environmental Pollution**, 143, p. 24-33, 2006.

PENNEL, K. D.; BOYD, S. A.; ABRIOLA, L. M. Surface area of soil organic matter reexamined. **Journal of Soil Science Society of American**, 59, p. 1012-1018, 1995.

PIGNATELLO, J.; SHANXING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, 30, p. 1-11, 1996.

PIRES, C. S.; LYRIO, R.; TEIXEIRA, S. C. G.; ZIOLLI, R. L. Recuperação de solventes por remoção de contaminantes com carvão ativado. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30, 2007, Água de Lindóia. **Química: academia, indústria, sociedade: livro de resumos**. São Paulo: sociedade Brasileira de Química, 1997.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química. Nova**, 31, p. 164-171, 2008.

SANTOS, H. G. (org). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2006.

SCHULMAN, S, G, **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice**. 1^a ed, Nova York:Pergamon, 1977.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5 Ed., Orlando:Hacourt Brace, 1998.

SPOSITO, G. **The surface chemistry in natural particles**. Nova York:Oxford, 2004.

TABATABAI, M. A. (org). **Chemical process in soils**. Madisom: Soil Science Society of America, 2005.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradação do pesticida Padron[®] por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química. Nova**, 30, p. 1830-1834, 2007.

VERSCHUEREN, K. (org) **Handbook of Environmental data on organic chemicals**. v. 2, 4 Ed. (2001) Nova York: A Wiley-Interscience Publication, p. 1861-1864.

www.epa.org/, visitado em 24/02/2007

WANG, X.; SHANXING, B. Importance of Structural Makeup of Biopolymers for Organic Contaminant Sorption. **Environmental Science Technology**, 41, p. 3559-3565, 2007.

WOLT, J. **Soil solution chemistry: application to environmental science and agriculture**. Nova York:John Willy, 1994.

XING, B.; PIGNATELLO, J.; GIGLIOTTI, B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. **Environmental Science and Technology**, 30, p. 2432-2440, 1996.

YALKOWSKY, S. (ed). **Handbook of aqueous solubility data**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

7 Anexos

1.1. Símbolos alfabéticos do Sistema Brasileiro de Classificação de solos utilizados na nomenclatura dos solos utilizados nesse trabalho.

Tabela 9 – Simbologia para as classes de 1º, 2º e 3º níveis categóricos de solos brasileiros.

Primeiro nível	Segundo nível	Terceiro nível
P - Argissolo		
O - Organossolo		
R – Neossolo	Q – quartzarênico	
V - Vertissolo		
L - Latossolo	A – Amarelo VA – Vermelho Amarelo V – Vermelho	d – distrófico wf – acriférico

1.2.

Análise físico-química dos solos estudados realizada na Embrapa Solos



Análises Físicas e Químicas

Cliente: Daniel Vidal Peres

Amostra de laboratório: Vertissolo – Latossolo vermelho – Latossolo vermelho acrílico – Latossolo Amarelo – Neossolo – Organossolo

Horizonte	Símbolo	Profundidade cm	Frações da amostra total g/kg				Composição granulométrica da terra fina (dispersão com NaOH / calgon)				Argila dispersa em água g/kg	Grau de floculação g/100g	% Silte % Argila	Densidade g/cm ³		Porosidade cm ³ /100cm ³
			Calhaus > 20 mm	Cascalh 0 20-2 mm	Terra fina < 2 mm	Areia grossa 2-0,20 mm	Areia fina 0,20-0,05 mm	Silte 0,05-0,002 mm	Argila < 0,002 mm	Solo				Partículas		
	V					246		294	460							
	LVAd					558		182	260							
	LVwf					98		182	720							
	LA					448		112	440							
	RQ					924		36	40							
	O					32		568	400							
Horizonte	pH (1:2,5)		Complexo sorvivo cmol/kg										Valor V (sat de bases) %	1000d _{2h} S-AI ³⁺ %	P assimilável mg/kg	
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S (soma)	A ³⁺	H ⁺	Valor T (soma)						
V	7,8	-	28,3	1,9	0,26	0,25	30,7	0	0	30,7	100	0	2			
LVAd	4,1	-	0,4	0,5	0,17	0,06	1,1	1,2	6,6	8,9	12	52	36			
LVwf	5,4	-	0,4	0,9	0,46	0,02	1,8	0,4	6,4	8,6	21	18	4			
LA	5,1	-	0,2	0,2	0,01	0,01	0,2	1,2	1,6	3,0	7	86	5			
RQ	5,4	-	0,3	0,4	0,09	0,01	0,8	0,1	0,6	1,5	53	11	4			
O	4,4	-	1,7	1,4	0,20	0,12	3,4	3,4	19,2	26,0	13	50	109			

