

Estudo do Comportamento de Hidrocarboneto Policíclico Aromático em Solos Brasileiros de Caráter Vértico.

Silvio César Godinho Teixeira⁽¹⁾; Daniel Vidal Perez⁽²⁾ & Roberta Lourenço Ziolli⁽³⁾

(1) Funcionário da Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras), Av. Amaral Peixoto, 11000, Imboacica, Macaé, 27943900 scgteixeira@petrobras.com.br (apresentador do trabalho); (2) Pesquisador Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1029, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, 22460-000 daniel@cnps.embrapa.br; (3) Professora da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-Rio), Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, Rio de Janeiro, RJ, 22453-900 rziolli@puc-rio.br.
Apoio: Embrapa, Faperj, Petrobras.

RESUMO: 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 Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo. 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.

Palavras-chave: adsorção, hidrocarbonetos, solos com caráter vértico.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico experimentado a partir da Segunda Guerra resultou em aumento da produção industrial e impulsionou a economia. Para atender toda essa demanda, houve a necessidade de maior disponibilidade energética, onde o petróleo passou a ser uma das mais importantes matrizes. A produção brasileira de petróleo e derivados, grande parte hidrocarbonetos, tem crescido ao ponto de o país se tornar auto-suficiente nesse insumo. Com isso, tem crescido também o número de unidade de refino e transporte de óleo. Os riscos ambientais de derrame no solo também aumentaram. No entanto, ainda são necessárias mais pesquisas para compreender o

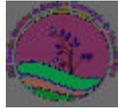
comportamento de hidrocarbonetos de petróleo no solo, que pode ser afetado pelos constituintes deste. (Pignatello e Shanxing, 1996; Pan et al., 2006). Em laboratório, essa dinâmica pode ser avaliada por isotermas de adsorção (Chiou, 1983).

A maior parte dos estudos envolvendo adsorção de hidrocarbonetos é feita em solos de regiões de clima frio. No entanto, em países tropicais, incluindo o Brasil, as características dos processos pedológicos e os solos resultantes são bastante diferentes dos inicialmente citados, existindo a necessidade da realização de novos estudos na matriz brasileira, já que o comportamento desses compostos orgânicos pode ser diferente nesses dois tipos de solos.

Portanto, o objetivo desse trabalho é estudar o comportamento em solos de caráter vértico de uma fração de hidrocarbonetos de petróleo conhecida como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a menor e mais tóxica fração do petróleo.

MATERIAL E MÉTODOS

No sentido de estudar o comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no solo escolheu-se o pireno (pyr) como composto modelo. Foram utilizadas amostras do horizonte A de Neossolo Quartzarênico (RQ), Vertissolo (V) e Argissolo (P). Os solos foram secos ao ar e peneirados em malha de 0,40 mm sendo suas respectivas análises de teor de carbono orgânico e teor de argilas realizadas conforme metodologias recomendadas pelo manual da Embrapa Solos (Embrapa, 1999). Em estudos prévios verificou-se que o tempo de equilíbrio do processo de adsorção foi de 1280 minutos. Para obtenção dos coeficientes de distribuição foram preparadas soluções de pireno de 15, 30, 45, 60, 75 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de pireno em um



sistema solvente de 20% etanol:água (v/v). Os ensaios foram conduzidos em erlermeyers âmbar contendo a massa de 2,5 g de solo e 50 mL da solução de pireno. A suspensão foi mantida em rotação de 250 rpm, em um agitador mecânico pelo tempo pré-determinado de 1280 minutos (21 horas e 20 minutos), sendo cada ensaio conduzido em cinco replicatas. Após este tempo, alíquotas de 10 mL foram recolhidas em cada tempo, centrifugada em 3000 rpm e analisada por espectroscopia de fluorescência em um espectrofluorímetro da Perkin Elmer, modelo LS 55 Luminescence Spectrometer. A determinação foi feita em modo sincronizado com λ_{exc} 41 nm e varredura de 300-380 nm.

Para a análise estatística empregou-se o teste F, o teste de Tukey, a 5% de probabilidade e a correlação de Pearson. Utilizaram-se os softwares Minitab (10,0), Origin (6,0), Excell (2003) e SAS (9,0). Os resultados das curvas de adsorção foram também analisados com o uso do software IsoFit (Matott, 2008). Com o auxílio dessa ferramenta obteve a equação que melhor descreva o comportamento do pireno nos solos estudados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho buscou-se determinar os coeficientes de distribuição (k_d e k_{oc}) do pireno nos solos e correlacioná-los com propriedades dos mesmos (Pignatello, 1996).

Os resultados dos coeficientes de distribuição do pireno nos solos foram apresentados na tab.1. Dos solos estudados, o maior valor de k_d encontrado foi para o P.

Esses valores foram comparados com os obtidos usando a equação linear através do software IsoFit (k_d calculado). Observou-se significativa diferença entre os valores obtidos experimentalmente e os obtidos através do uso da isoterma linear de adsorção através do software IsoFit tab.1.

Em conjunto, a correlação entre o valor de K_d obtidos experimentalmente (k_d experimental) e os valores da fração de matéria orgânica indicaram uma correlação positiva significativa (0,9759) tab. 1.

Em seguida, foi determinado o valor de K_{oc} , que é obtido do valor de k_d normalizado para a fração de carbono orgânico presente no solo. O maior valor de K_{oc} encontrado foi para P tab. 1.

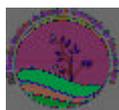
Para medir a espontaneidade de uma reação de adsorção calculou-se a energia livre de Gibbs (ΔG°).

Foi usada a equação $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{oc}$ (He, 2006). Os resultados foram apresentados na tab. 1. Através desses resultados verificou-se que o processo de adsorção é espontâneo devido ao seu valor negativo. No entanto, os diferentes valores de ΔG° sugerem que os sítios de adsorção presentes nos solos estudados podem ser diferentes.

Em relação às curvas de adsorção, nos resultados obtidos com o P, os resultados indicam que o processo de adsorção para este solo é um processo única etapa melhor descrito pela isoterma de Langmuir ($R^2=0.973$). No entanto, pela fig.1 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 (Argissolo exp.) frente aos dados calculados (Argissolo calc.). A teoria de Langmuir é normalmente aplicada a sistema onde as concentrações dos analitos são pequenas e esses desvio 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.

No caso do V, a partir da análise realizada no programa IsoFit, verificou-se que a isoterma que melhor descreve o comportamento do pireno é a isoterma linear ($R^2=0.990$). Comparando os resultados experimentais com os calculados a partir desta equação, verificou-se que o modelo atende bem a curva obtida experimentalmente. Dados da literatura que sugerem que as argilas expansivas podem servir como sítios de adsorção para compostos orgânicos, em um processo chamado de readsorção corroboraram com os resultados observados e apresentados na figura 1 (Chiou et al, 1983). Ainda, os resultados sugeriram que o incremento de sítios de sorção resultou na redução da competição, levando a formação de uma isoterma linear e indicando que em muito a curva obtida com o V assemelha-se a curva de adsorção C. Por essa teoria, afirma-se que a inclinação da curva é independente da quantidade de adsorbato inicial. Este fenômeno pode ser resultado da abundância de sítios de adsorção.

Finalmente, os resultados do RQ também estão apresentados na figura 1. As principais características observadas foram 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 (2,5g), é possível que algumas replicatas apresentassem maior quantidade de MO que outras, por isso a ocorrência dos desvios. 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 ($R^2=0,983$), como pode ser visto na figura 1.

Por último, foram correlacionados os valores de b de Langmuir e K_f de Freundlich com os dados obtidos de k_d , f_{oc} e teor de argilas. Os parâmetros b e K_f podem ser usados empiricamente para avaliar a tendência de adsorção de um composto no solo. Foram observadas correlações positivas significativas entre o valor de K_d e b da equação de Langmuir (0,9432) e f_{oc} e k_f da equação de Freundlich (0,9819) (tabelas 4 e 5). Esses resultados reafirmam a importância da matéria orgânica do solo no processo de adsorção de pireno no solo. Para os valores de Q_0 , que podem indicar a energia de ligação entre o pireno e seus sítios de sorção no solo, observou-se que o solo com maior energia de ligação é o Neossolo Quartzarênico (1206,8) sugerindo novamente a diferença entre os sítios de sorção (tabela 2).

CONCLUSÕES

Os experimentos mostraram a importante participação da matéria orgânica como sítio de adsorção do pireno evidenciado pela correlação positiva entre k_d e f_{oc} . Não foi possível verificar correlação positiva entre os valores do teor de argilas sem identificar as argilas 2:1 e k_d . No entanto, foi observado para o Vertissolo um processo denominado readsorção, onde o pireno adsorveu no espaço interlamelar. O RQ, o solo com menor teor de carbono orgânico apresentou menor Q e conseqüentemente menor k_{oc} .

REFERÊNCIAS

Bouchard, D. C. Sorption kinetics of PHA in methanol-water systems. *J. Cont.t Hydrol.*, 34: 107–120, 1998.
Chiou, C. T.; Porter, P. E.; Schmedding, D. W. Partition equilibrium of nonionic organic compounds

between soil organic matter and water. *Environ. Scien. Techn.*, 17: 227-231, 1983.

Embrapa-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro:Embrapa Serviço Nacional de Levantamento e conservação de solos. 1999.

He, Y.; Xu, J.; Wang, H.; Ma, Z.; Chen, J. Detailed sorption isotherms of pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties. *Environ. Res.* 101: 362–372, 2006.

Matott, L. S.; Rabideau, A. J. ISOFIT e A program for fitting sorption isotherms to experimental data *Environ. Mod. Software* 23: 670-676, 2008.

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. *Environ. Pollution*, 143: 24-33, 2006.

Pignatello, J.; Shanxing, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Scien. Techn.*, 30: 1-11, 1996.

ANEXOS

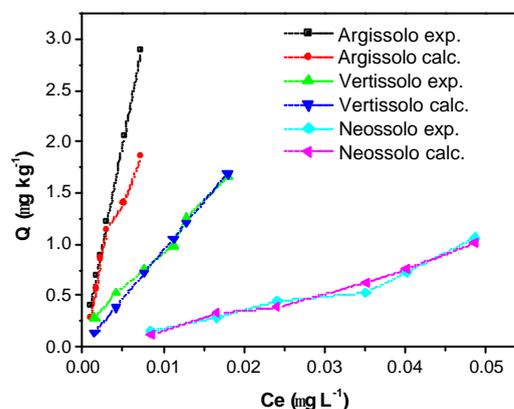


Figura 1. Comparação das isotermas de adsorção obtidas experimentalmente (Argissolo exp., Verissolo exp. e Neossolo exp.) com as calculadas a partir das equações que melhor descreveram o comportamento do pireno no respectivo solo (Argissolo cal., Verissolo cal. e Neossolo cal.). Para o Argissolo foi usada a isoterma de Langmuir, para o Vertissolo, a isoterma Linear e para o Neossolo, a isoterma de BET.

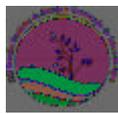


Tabela 1. Principais dados físico-químicos estudados e dados experimentais referentes ao comportamento do pireno.

Parâmetro	P	V	RQ
Argila(g kg ⁻¹)	160	460	40
foc	0,0078	0,0056	0,0018
Kd experimental	341,4	159,7	15,75
Kd calculado	283,46	94,11	18,9
Correlação entre kd experimental e foc	0,9759		
Koc	43769,23	34946,42	8750
Energia Livre de Gibbs ? G°	-261,13	-255,63	-221,80
Isoterma	Langmuir	Linear	BET

Tabela 2. Parâmetros das equações de Langmuir, Langmuir Freundlich e Langmuir com partição obtidos das curvas de adsorção dos solos.

Solos	Langmuir		Langmuir Freundlich			Langmuir com partição		
	b	Q0	b	Q0	1/n	b	Q0	kp
RQ	1,56x10 ⁻⁰³	1206,8	0,7312	73,8751	1,291	5,07x10 ⁻⁰⁷	28026,3	18,8871
V	13,9876	8,0521	0,5794	75,0882	0,8376	0,9666	318,6029	1,36x10 ⁻⁰³
P	98,3642	4,4447	0,7988	95,298	0,7572	99,1865	4,3843	2,3106

Tabela 3. Parâmetros das equações de Freundlich e Freundlich com partição obtidos das curvas de adsorção dos solos.

Solos	Freundlich		Freundlich Partition		
	kf	1/n	kf	1/n	kp
RQ	18,901	1	1,75x10 ⁻⁰⁷	0,8022	18,9008
V	44,85	0,8281	6,7196	0,5919	54,8072
P	74,4142	0,7456	73,4835	0,7442	1,5538

Tabela 4. Correlação entre os parâmetros das equações de Freundlich e Freundlich com partição obtidos das curvas de adsorção dos solos com a fração de carbono orgânico (foc), teor de argilas e coeficiente de distribuição (kd) obtido experimentalmente.

Características do solos	Langmuir		Langmuir Freundlich			Langmuir Partition		
	b	Q0	b	Q0	1/n	b	Q0	kp
foc	0,8482	-0,9330	0,1522	0,8104	-0,9735	0,7851	-0,9355	-0,8855
argilas	-0,1240	-0,7188	-0,8328	-0,1910	-0,6167	-0,2320	-0,7138	-0,7937
kd	0,9432	-0,8321	0,3638	0,9186	-0,9003	0,9012	-0,8361	-0,7630

Tabela 5. Correlação entre os parâmetros das equações de Langmuir, Langmuir Freundlich e Langmuir com partição obtidos das curvas de adsorção dos solos com a fração de carbono orgânico (foc), teor de argilas e coeficiente de distribuição (kd) obtido experimentalmente.

Características do solos	Freundlich		Freundlich Partition		
	kf	1/n	kf	1/n	kp
foc	0,9819	-0,9989	0,8290	-0,4105	-0,1714
argilas	0,2410	-0,4628	-0,1591	-0,9999	0,8219
kd	0,9996	-0,9646	0,9309	-0,2020	-0,3819