XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo
Solos nos biomas brasileiros: sustentabilidade e mudanças climáticas
31 de julho à 05 de agosto - Center Convention - Uberlândia/Minas Gerais

ADSORÇÃO E FOTOQUÍMICA DE PIRENO EM SOLOS BRASILEIROS COM E SEM MATÉRIA ORGÂNICA

Silvio Cesar Godinho Teixeira[(1)]; Josino da Costa Moreira[(2)], Luis Filipe Vieira Ferrreira[(3)], Anabela Sousa Oliveira[(4)], Mônica Regina da Costa Marques[(5)], Daniel Vidal Pérez[(6)]

(1) Doutorando do Laboratório Tecnologia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; (2) Pesquisador do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil, 4365, Manguinhos, 21040-360, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; (3) Professor do Centro de Química-Física Molecular e Instituto de Nanociência e Tecnologia, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Avenida Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal; (4) Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Portalegre, Lugar da Abadessa, 7301-901 Portalegre, Portugal; (5) Professora do Laboratório Tecnologia Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. (6) Pesquisador da Embrapa Solos, Jardim Botânico, 1029, Jardim Botânico, 22460-000, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; daniel@cnps.embrapa.br.

Resumo – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são substâncias carcinogênicas e genotóxicas que constituem a menor e mais tóxica fração do petróleo e são de particular interesse devido a sua freqüência de ocorrência em locais poluídos como nos Estados Unidos e Brasil. Nesse trabalho foi estudada a fotoquímica de pireno, um HPA, adsorvido em nove classes de solos brasileiros com o objetivo de estudar a forma fotoquímica como esse produto se encontra adsorvido ao solo. Os espectros de fluorescência foram obtidos em estado sólido por geometria de reflexão e na presença de amostras de solo com matéria orgânica e nos mesmos solos onde a matéria orgânica foi extraída. Os resultados evidenciaram que, na presença de solos com matéria orgânica, o pireno se apresentou como um monômero, que é uma das espécies fotoquímicas possíveis. O resultado sugere que, nesses casos, o pireno se encontra adsorvido em uma monocamada. A remoção da matéria orgânica levou a formação de exímeros, a outra espécie fotoquímica do analito, que se caracteriza pela dimerização de moléculas uma em estado fundamental com outra em estado excitado. Nos solos com alto teor de argilas expansivas, mesmo na ausência de matéria orgânica, verificou-se a presença de monômeros. A hidratação do mineral possibilita a inclusão do pireno no espaço interlamelar, o que contribui para o aumento da área superficial dos sítios de adsorção. Logo, verificou-se que não só a matéria orgânica como também as argilas expansivas são importantes para a adsorção do pireno no solo.

Palavras-Chave: adsorção, fotoquímica; pireno; solo,

INTRODUÇÃO

O Brasil é o quinto maior país do mundo. A polução brasileira, segundo o censo de 2006, é de 186.770.562 pessoas e a região com maior densidade demográfica é a sudeste. A principal matriz energética brasileira é o petróleo e seus derivados, seguidos do uso de biomassa e posteriormente a energia elétrica.

A principal empresa que atende esse demanda energética é a Petrobras, que tem produção estimada em um total de 2 milhões de barris dia^{-1} produzidos em bacias terrestre (10,9% do total) e marítimas (89,1% do total). A região sudeste concentra a maior produção, exclusivamente obtida em campos marítimos. O Estado do Rio de Janeiro apresenta a maior produção em campos marítimos (1.569.341 barris dia^{-1}-Bacia de Campos), o que representa 98% da produção nacional. O Estado do Espírito Santo produz 148.877 barris dia^{-1} (Bacia do Espírito Santos) e o Estado de São Paulo produzem 18.170 barris dia^{-1} (Bacia de Santos).

Para refinar esse petróleo em subprodutos úteis para atender a demanda energética, a capacidade de refino instalada nas refinarias da Petrobras é de 1.939.000 barris dia^{-1}, valor muito próximo a sua capacidade de produção. Na região Sudeste está instalado 63,5% dessa capacidade (1.232.000 barris dia^{-1}).

Considerando a demanda energética brasileira concentrada no petróleo, a alta densidade demográfica da região sudeste e a concentração da produção e refino nessa região, é razoável esperar que a contaminação da água, do solo e do ar com substâncias oriundas do petróleo se torne um motivo de preocupação ambiental ainda maior para as próximas gerações. Quando esses produtos químicos são introduzidos no ambiente do solo, estão sujeitos a numerosos processos físico-químicos e biológicos que determinam o seu transporte e destino. Dentre eles, destacam-se os mecanismos de sorção e dessorção. Entre o grande número de produtos químicos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a menor e mais tóxica fração do petróleo, são de particular interesse devido a sua freqüência de ocorrência em locais poluídos. Além disso, devem ser considerados seus efeitos carcinogênicos e genotóxicos. No entanto, embora estes compostos estejam entre os mais intensamente estudados, há pouca informação sobre o seu comportamento em solos tropicais Frente ao exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar os mecanismos de adsorção de pireno, um HPA, através de fotoquímica e fotofísica de sólidos aplicados a algumas amostras superficiais de solos brasileiros ao natural e depois da retirada da matéria orgânica.

MATERIAL E MÉTODOS

Análises dos parâmetros físico químicos dos solos

As análises dos parâmetros físico químicos (pH, CTC, carbono orgânico, granulometria, mineralogia da fração argila) seguem a metodologia apresentada no Manual de Métodos de Análises do Solo (Embrapa, 1997).

Remoção da matéria orgânica dos solos utilizados.

Amostras de 2 g de solo foram transferidas para tubos de centrífuga e foram adicionado 40 mL de uma solução de 0,1 mol L^{-1} de NaOH. As misturas foram agitadas manualmente e posteriormente submetidas a ultrassom por 3 minutos. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 18000 rpm. O procedimento foi repetido diversas vezes até que o sobrenadante não apresentasse coloração marrom, típico da presença de substâncias húmicas. Em seguida, aos frascos foram adicionados 40 mL de uma solução de pirofosfato de sódio 0,1 mol L^{-1} para remoção da substância húmica residual. Após quatro horas de contato, as amostras foram centrifugadas novamente a 18000 rpm e submetidas a três lavagens sucessivas com água destilada para remoção do residual de pirofosfato. Em seguida, 40 mL de uma solução de 2% de hipoclorito de sódio foram adicionados aos frascos das amostras. Os mesmos foram submetidos a breve agitação manual e decantação por 4 horas. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a 18000 rpm e submetidas a três lavagens sucessivas com água destilada para remoção do residual de hipoclorito.

Impregnação de pireno nas amostras de solo

Amostras de 1 g de solo foram acondicionadas em béqueres de vidro. Em seguida, foi preparada uma solução de pireno em etanol grau HPLC. As amostras foram saturadas com 25 mL de etanol e agitadas manualmente. Para os béqueres foram transferidos quantitativamente volumes da solução de pireno para que, depois de removido o solvente por evaporação, os teores de pireno nas amostras fossem de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 25,0; 100,0 μmol g^{-1}. As soluções de pireno e solo foram agitados manual e periodicamente até a evaporação completa do solvente. Durante o processo de evaporação as amostras foram mantidas em capela sob fluxo constante e ao abrigo da luz. Após a secagem do solvente, novas alíquotas de 25 mL de etanol foram adicionadas as amostras e novamente as amostras foram constantemente agitadas até a completa evaporação do solvente. Para garantir a uniforme distribuição do pireno sobre toda a área superficial da amostra mais uma etapa de adição de etanol, agitação e secagem foi promovida totalizando um total de três etapas de homogeneização da amostra.

Método de espectrometria de fluorescência em geometria de fluorescência empregado e instrumental utilizado.

As amostras de 1g de solos com e sem matéria orgânica contaminadas com pireno foram analisadas por espectrofotometria de emissão de fluorescência em geometria de reflexão. Para isso, as amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo de 5 mm de caminho ótico comercializadas pela Perkin Elmer. Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos usando como fonte de excitação um laser de Nitrogênio, que emite radiação em 337 nm. A radiação de fluorescência foi analisada por um detector de matriz de diodos, um CCD "Charge Coupled Device".

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físicas e químicas dos solos estudados encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Granulometria e análise química dos solos (pH, CTC e o teor de matéria orgânica-MO).

Solo	pH	Argila	MO	CTC
		g kg^{-1}		cmolc kg^{-1}
Argissolo	5,5	180	18,0	8,2
Cambissolo	4,5	455	41,5	20,3
Chernossolo	6,5	227	18,7	13,5
Latossolo Amarelo	5,1	440	0,5	3,7
Latossolo Vermelho	5,3	660	38,2	12,3
Neossolo quarzarênico	6,0	40	3,7	2,0
Vertissolo	8,2	300	9,3	33,5

Os espectros de emissão de fluorescência de pireno obtido das sete amostras de solos sem MO indicam que, com o aumento da concentração de pireno no solo, o máximo de emissão se desloca de 396 nm para 450 nm (Figuras 1 a 4). Esse fenômeno evidenciou que o pireno existiu, no solo, em duas espécies fotoquímicas distintas: a) em baixas concentrações o pireno se comporta como monômero, com o máximo de emissão em 396 nm; b) em concentrações mais altas, o máximo de emissão se deslocou para 450 nm, o que evidenciou a formação do exímero de pireno. Altas concentrações de pireno no solo podem levar a formação de microcristais de pireno, que apresentam a forma fotoquímica de exímero nos espectros de emissão.

Nos espectros obtidos com a adição de 0,5 μmol g^{-1} (Figura 1) já se observou a formação de exímero nos espectros obtidos em Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico. Nos espectros obtidos com a adição de 1 μmol g^{-1} observou-se, também, a formação de exímero no Latossolo Amarelo além dos solos já citados anteriormente (Figura 2). No caso dos espectros obtidos no Neossolo Quartzarênico com a adição de 5 μmol g^{-1} (pireno:solo) observou-se que toda o pireno apresentou-se na forma de exímero, indicando a formação de microcristais (Figura 3). Em relação aos demais solos, observando detalhadamente a forma dos espectros de emissão na concentração de 25 μmol g^{-1} (Figura 4), notou-se que nos solos que apresentam em sua composição mineralógica argilas expansivas (Argissolo, Chernossolo, Cambissolo e Vertissolo) ocorreu menor formação de exímero quando comparado com os solos que não as possuem (Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico). Esses resultados corroboram com a hipótese de que as argilas do tipo 1:1 apresentam poucos sítios de adsorção no qual o pireno possa se ligar ou realizar interações moleculares e que a expansão do espaço interlamelar das argilas pode fornecer

mais sítios.

Comparando-se os espectros de fluorescência obtidos do solo original com os obtidos no solo onde a matéria orgânica foi removida, observam-se nítidas diferenças quanto à formação de exímeros. Aparentemente, a presença da matéria orgânica aumenta o número de sítios de adsorção, o que mantém parte do pireno na forma de monômero. Por exemplo, nos espectros obtidos com a adição de 0,5 μmol g^{-1} no solo ao natural (Figura 5) não se detecta a presença de exímeros no Latossolo Vermelho e no Neossolo Quartzarênico, o que tinha sido evidenciado nos espectros obtidos da amostra sem matéria orgânica (Figura 1).

Outro fato importante de se observar é que a forma dos espectros de pireno obtidos nos solos com maior teor de carbono orgânico e com presença de argilas expansivas na sua composição (Chernossolo, Cambissolo e Argissolo), o pireno apresentou as menores intensidades de emissão de exímero. Esse evento sugere que o processo de formação de exímero foi retardado devido à presença de mais sítios de adsorção quando comparados com solos com baixos teores de carbono orgânico e argilas do tipo 1:1 (Neossolo Quartzarênico e Latossolo Amarelo).

Nas concentrações de 25 μmol g^{-1} (Figura 6), todos os solos apresentaram nos espectros as bandas de emissão do monômero e do exímero.

O solo que apresentou um comportamento mais peculiar foi o Latossolo Vermelho. Ele apresentou espectros de fluorescência muito parecidos, independente da quantidade de pireno adicionado, indicando que este solo apresente alta capacidade de sorção de pireno. Como já examinado, dos solos estudados nessa etapa do trabalho, ele apresenta um dos maiores teores de matéria orgânica e é o solo mais argiloso, com grandes quantidades de óxidos de ferro.

Esses resultados concordam com os resultados obtidos por Teixeira (2008). Estudando isotermas de adsorção de pireno nesse solo, foi encontrado o valor de koc na faixa de 11670,4 e o modelo de equações que mais se aproximou dos resultados obtidos experimentalmente foi o modelo linear. Esses resultados sugerem que o solo apresenta sítios com alta capacidade de adsorção de pireno.

CONCLUSÕES

1. O Latossolo Amarelo e Neossolo Quartzarênico foram, dos solos estudados, aqueles com baixo teor de matéria orgânica, ausência de argilas expansivas e apresentaram formação de exímeros de pireno mesmo em baixas concentrações, o que sugere a presença de poucos sítios de adsorção para esse analito.

2. Nos estudos com Argissolo evidenciou-se que a combinação dos fatores presença de matéria orgânica com a presença de argila expansivas (ilita) privilegia a formação monômeros de pireno, o que indica a abundância de sítios de adsorção para o composto.

3. Nos estudos com Vertissolo, a hidratação do espaço interlamelar permitiu a difusão de múltiplas camadas de pireno no seu interior, evidenciado pela formação de exímeros de pireno.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio.

REFERÊNCIAS

EMBRAPA. 1997. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Embrapa Serviço Nacional de Levantamento e conservação de solos. 212p.

TEIXEIRA, S. C. G., AGUIAR, M. R. M. P., CANELA, M. C., ZIOLLI, R. L., PÉREZ, D. V. Study of Pyrene Adsorption on Brazilian Soils. Revista de Chimie (Bucuresti). , v.60, p.583-587, 2009.

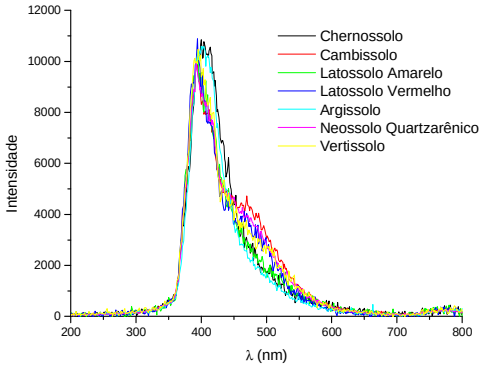

Figura 1 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência de pireno na concentração de 0,5 µmol g^{-1} (pireno:solo) obtidos na presença de Chernossolo, Cambissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo sem matéria orgânica.

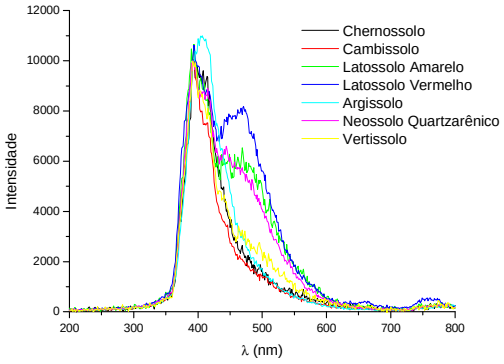

Figura 2 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência de pireno na concentração de 1 µmol g^{-1} (pireno:solo) obtidos na presença de Chernossolo, Cambissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo sem matéria orgânica.

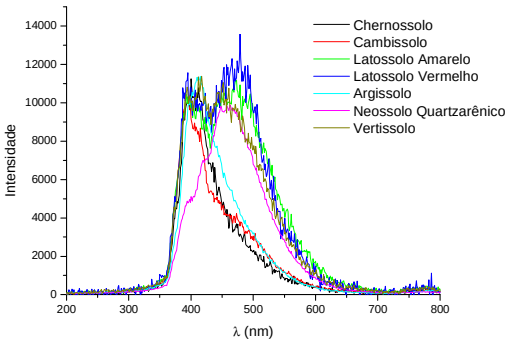

Figura 3 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência de pireno na concentração de 5 µmol g^{-1} (pireno:solo) obtidos na presença de Chernossolo, Cambissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo sem matéria orgânica.

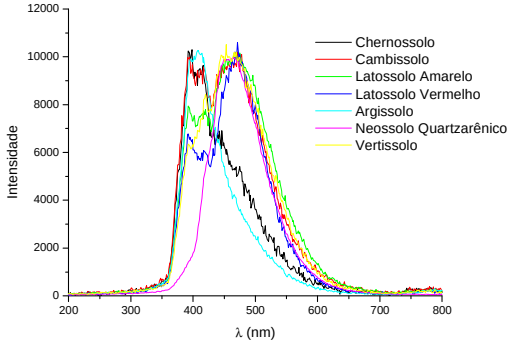

Figura 4 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência de pireno na concentração de 25 µmol g^{-1} (pireno:solo) obtidos na presença de Chernossolo, Cambissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo sem matéria orgânica

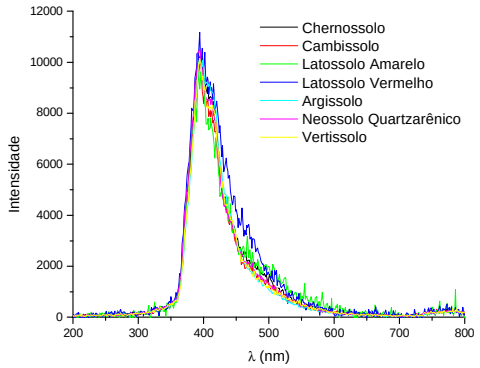

Figura 5 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência de pireno na concentração de 0,5 µmol g^{-1} (pireno:solo) obtidos na presença de Chernossolo, Cambissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo com matéria orgânica.

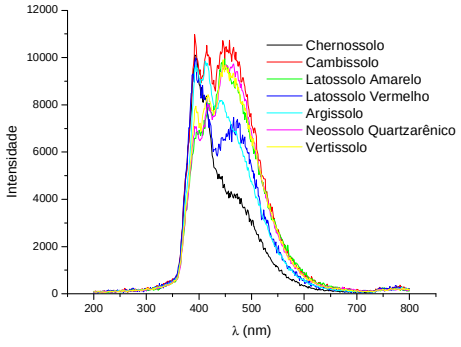

Figura 6 - Espectros normalizados de emissão de fluorescência de pireno na concentração de 25 µmol g^{-1} (pireno:solo) obtidos na presença de Chernossolo, Cambissolo, Latossolo Amarelo, Latossolo Vermelho, Argissolo, Neossolo Quartzarênico e Vertissolo com matéria orgânica