



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. Ensaios 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. Ensaios 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.