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 carcinogeneses (An et al., 2005). O pireno (Pyr) é um exemplo de composto que pertence a esse grupo.

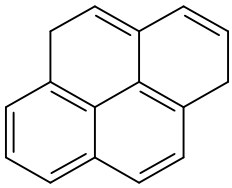


Figura 1 – Estrutura molecular do pireno

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^{0}C, ponto de ebulição: 360^{0}C; pressão de vapor: 6,85x10^{-7} mmHg e solubilidade em água em torno de 130 µg L^{-1} (Verschueren, 2001; Yalkowsky, 2003).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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 exemplicado na figura 2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

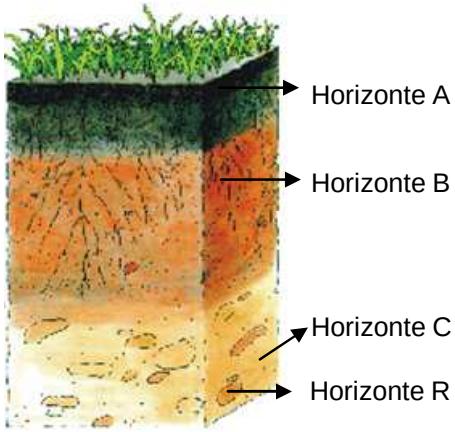


Figura 2 – esquema do perfil de um solo com seus horizontes (Manahan, 2001).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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),

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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 ácricos, 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 álicos, 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.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

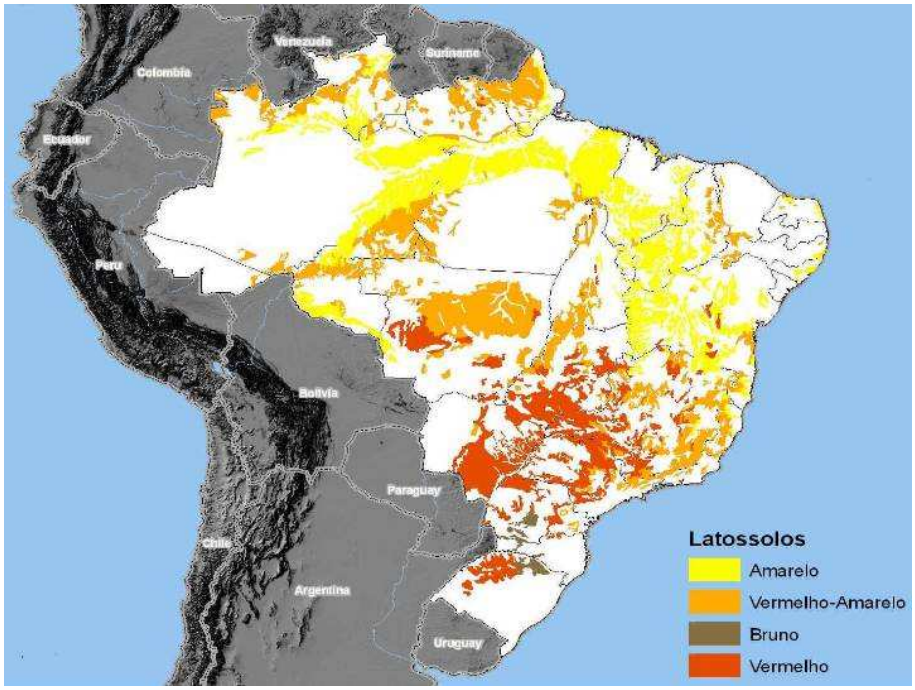
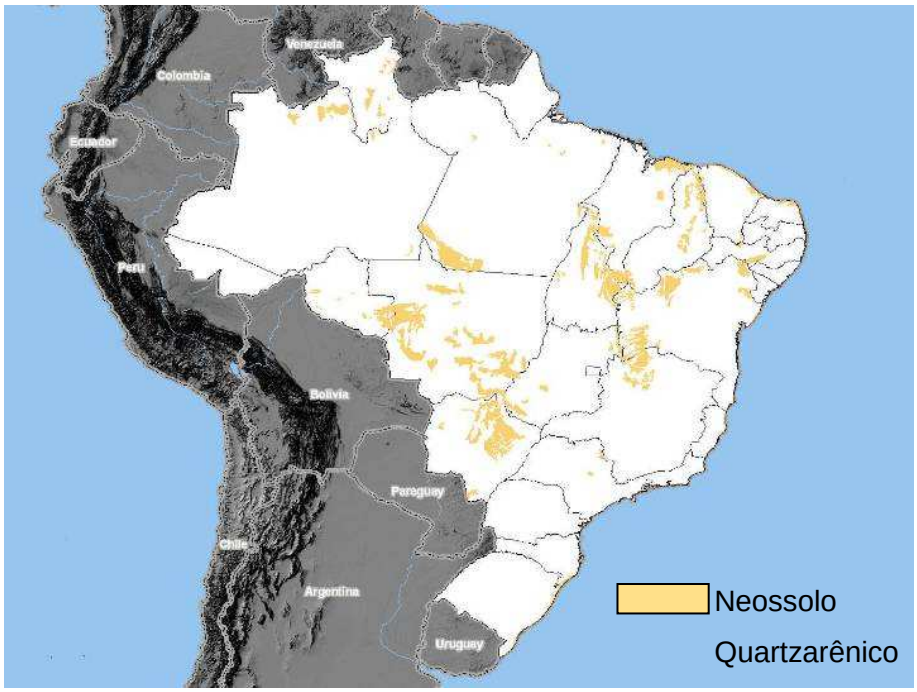


Figura 4 – Mapa do Brasil destacando as regiões de ocorrência de Latossolos (Santos, 2006).

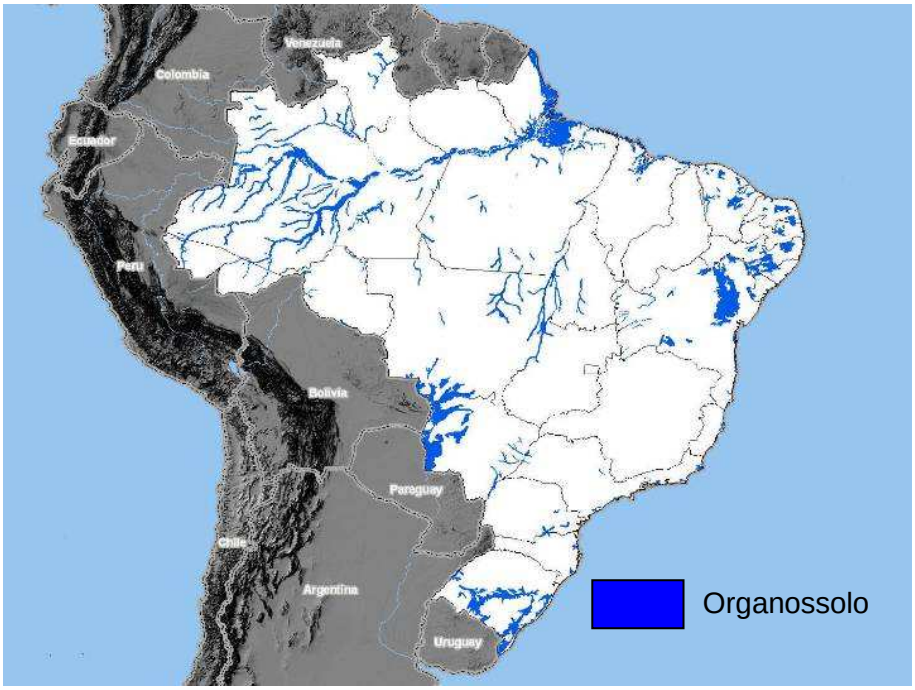
O próximo solo a ser abordado é o Neossolo Quartzarênico (RQ). Ele ocorre em regiões de relevo plano ou suavemente ondulado, apresenta textura arenosa ao longo do perfil e cor amarelada uniforme abaixo do horizonte A, que é ligeiramente escuro devido a possíveis teores de matéria orgânica. São solos 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.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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

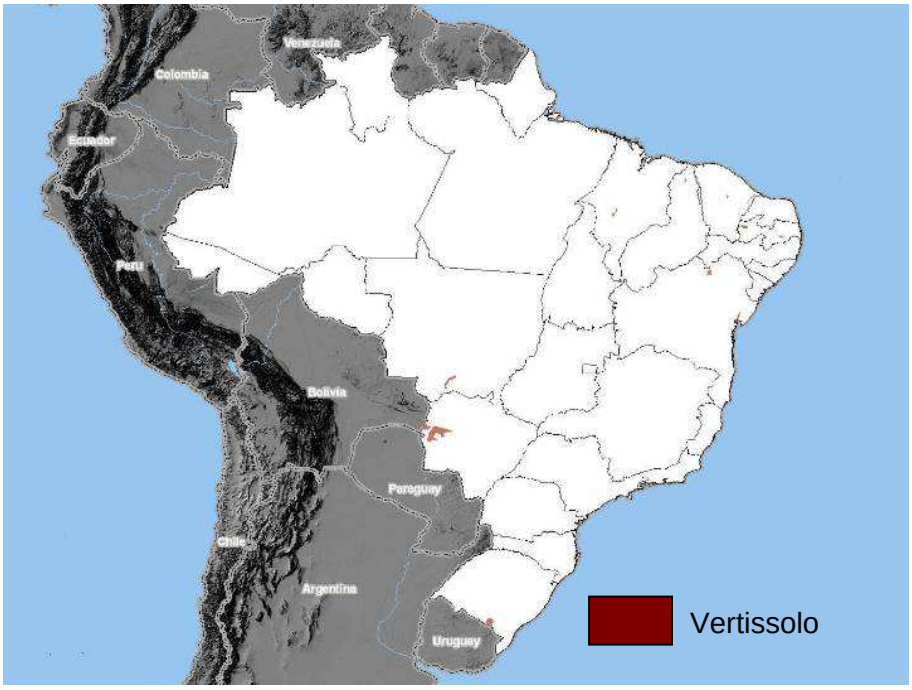
Já o Organossolo (O) compreende solos pouco evoluídos, constituído por material orgânico proveniente de acumulações de restos de vegetais em grau variável de decomposição, acumulados em ambiente mal ou muito mal drenado ou ambientes úmidos de altitude elevada, que estão saturados com água por pouco dias 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.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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 adsorvato 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 at 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:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

$$n(j) = ni\ (\frac{njxi}{xj}) \tag{1.4.1}$$

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:

$$n(j) = nj - (\frac{njxi}{xj}) \cong 0 \tag{1.4.2}$$

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:

$$\frac{ni}{nj} = \frac{xi}{xj} \tag{1.4.3}$$

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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). Freqüentemente, 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 asdorção 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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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:

$$Q/Qm = Cx/ (1 – x)[1 +(C – 1)x] \qquad (1.4.1.1)$$

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). Qm 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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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:

$$Q = k_f C^{\eta} \qquad (1.4.1.2)$$

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

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

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

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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

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

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 *b*P << 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, *b*P >> 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:

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

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. 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 Q0.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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 aguosas (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 soúveis em água, o ε pode ser definido como;

$$\varepsilon = RT \ln (Cs/Ce) \qquad (1.4.4.1)$$

onde:

ε = potencial de adsorção;

R = constante universal do gases;

T = temperatura em Kelvin;

Cs = solubilidade em água e

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

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

$$f\,(X, C_i) = Qox10^{-A\,[\log(Sw/\,Ci)]B} \qquad (1.4.4.2)$$

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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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.

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

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:

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

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

f_{oc} = kg de matéria orgânica / 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

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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 (S1 → S0), 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.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

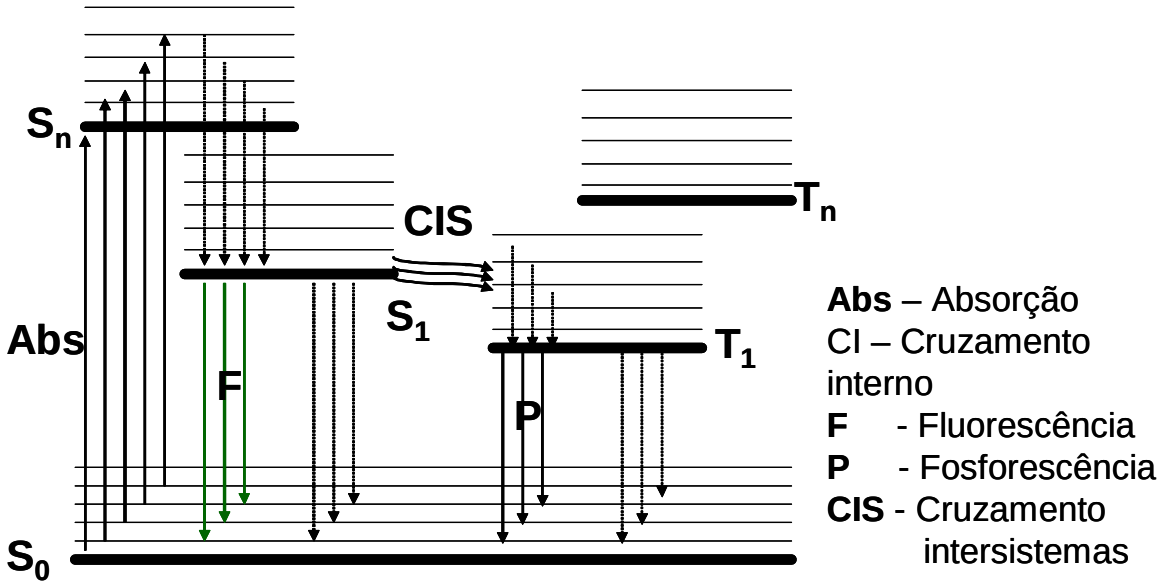


Figura 8 - Diagrama de Jablonski modificado.

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 triplite 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 Sn → S1 e de S1→ S0 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.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

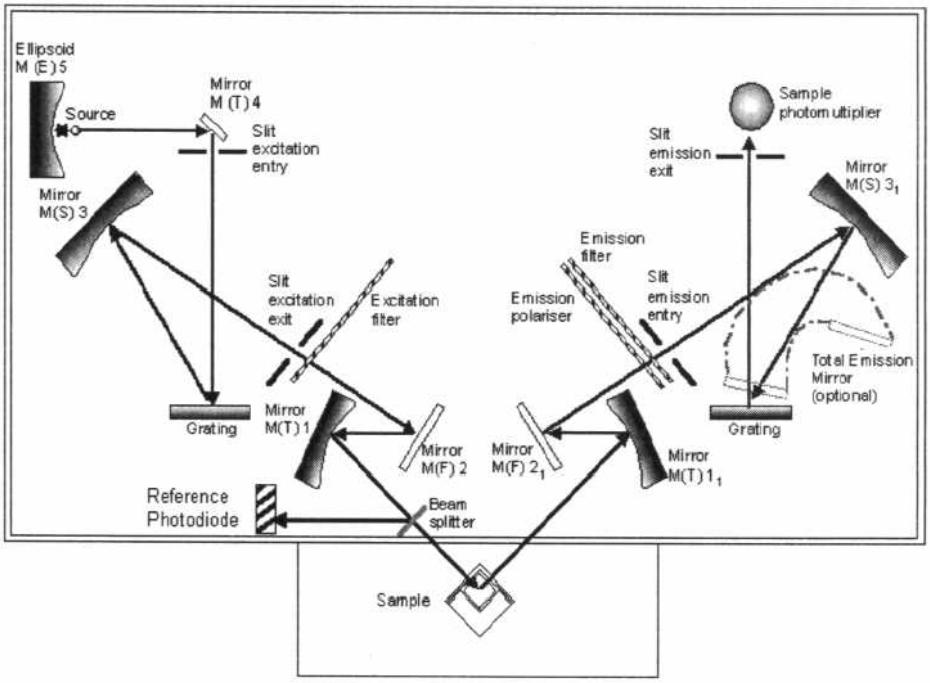


Figura 9 – Esquema simplificado do espectrofluorímetro LS-55 Perkin Elmer.

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 ($\lambda_{max\ excitação}$) e, em seguida, procede-se a obtenção do espectro de excitação em função do um λ máximo de emissão ($\lambda_{max\ emissão}$). 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 (λexc – λem ou Δλ) 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 Δλ. Quanto maior a diferença entre os Δλ 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).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA

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 (Kd) e o coeficiente de distribuição normalizado pela fração de matéria orgânica (Koc) 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 Kd e Koc 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.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0610604/CA