

## 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  $\lambda$  de excitação e emissão nas condições químicas do ambiente da solução em que o analito se encontrava. A partir desses  $\lambda$ , 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

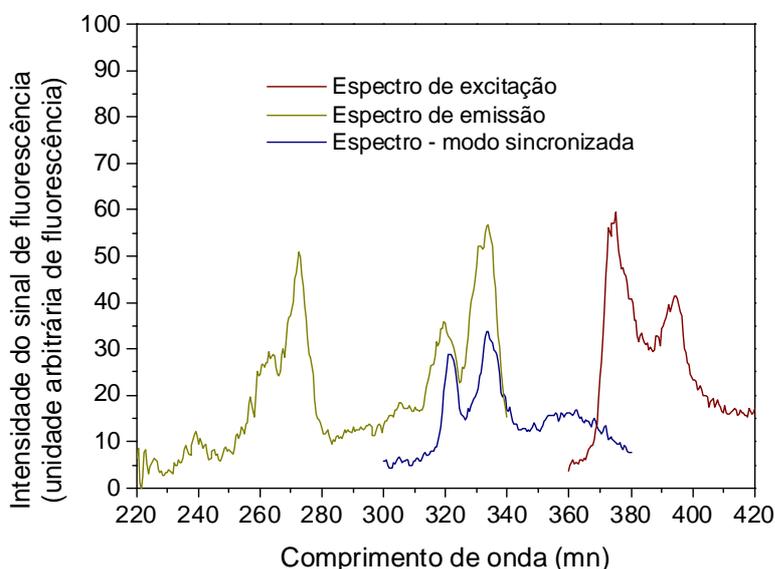


Figura 10 – espectro de emissão, excitação e modo sincronizado do pireno solubilizado em etanol:água (20% v/v),  $\text{NaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{NaN}_3$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ .

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 $\text{CaCl}_2$ e $\text{NaN}_3$ 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),  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaN}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ;
- (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.

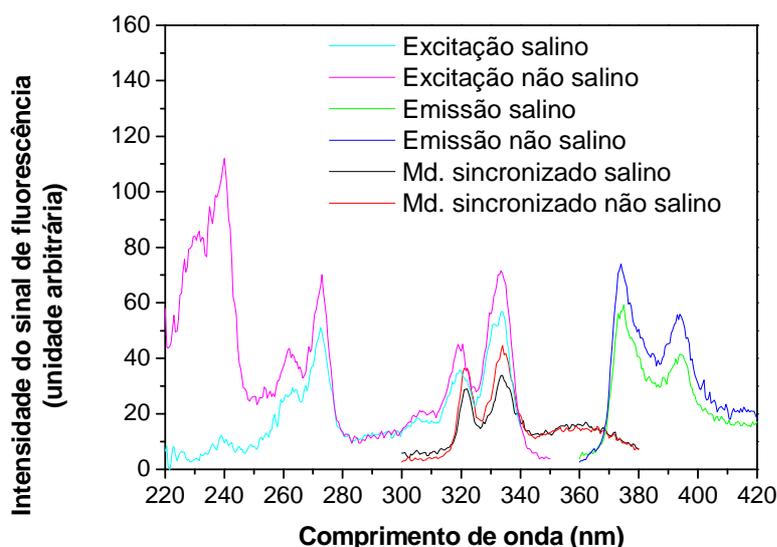


Figura 11 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio salino e não salino

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.

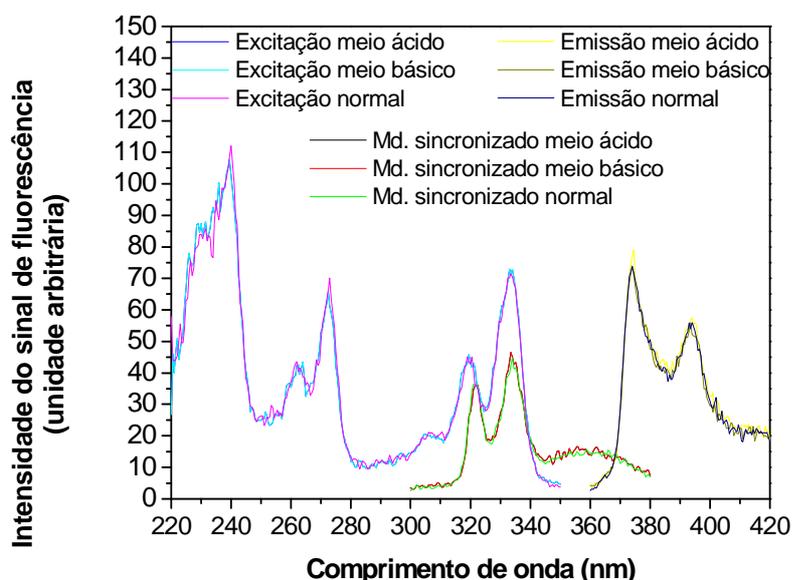


Figura 12 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio ácido, básico e natural da solução.

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).

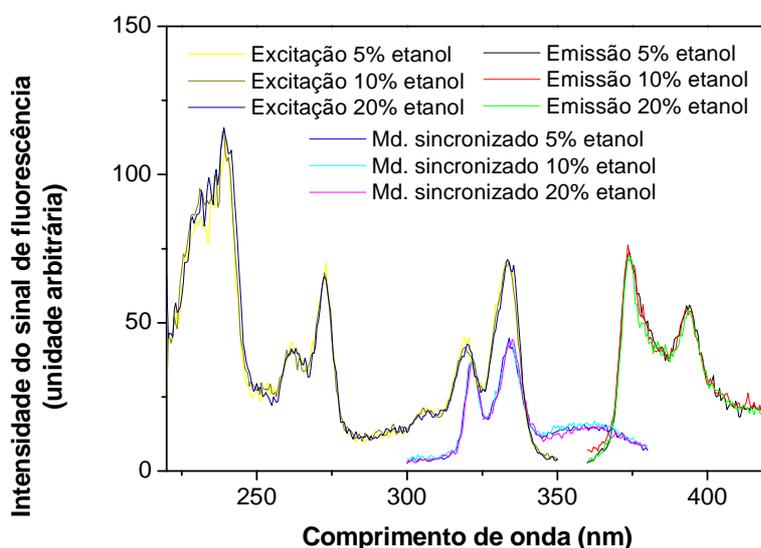


Figura 13 – Espectro de excitação, emissão e modo sincronizado do pireno em meio contendo 5, 10 e 20% de etanol.

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.

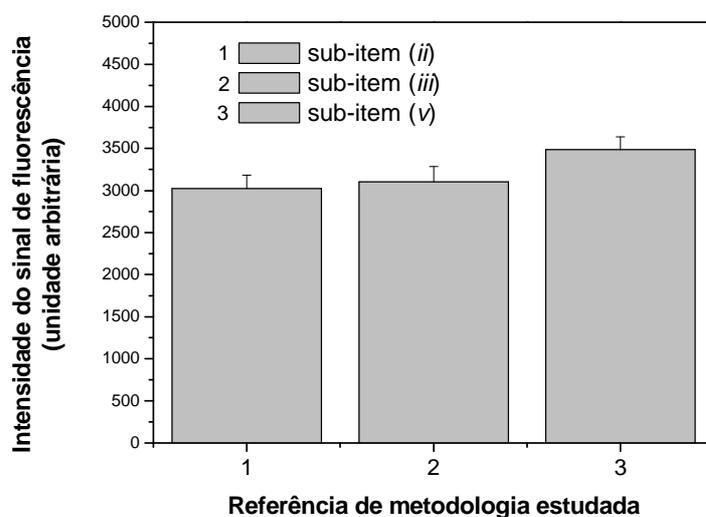


Figura 14 – Intensidade máxima nos  $\lambda = 373, 5$  nm dos espectros de emissão de fluorescência das soluções dos sub-itens do item 3.3.1: (ii) – ultrassom por 3 minutos, (iii) – ultrassom por 8 minutos e (v) solubilização em diclorometano, seguido de ressuspensão em etanol

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  $\lambda_{\max}$  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),  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaN}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

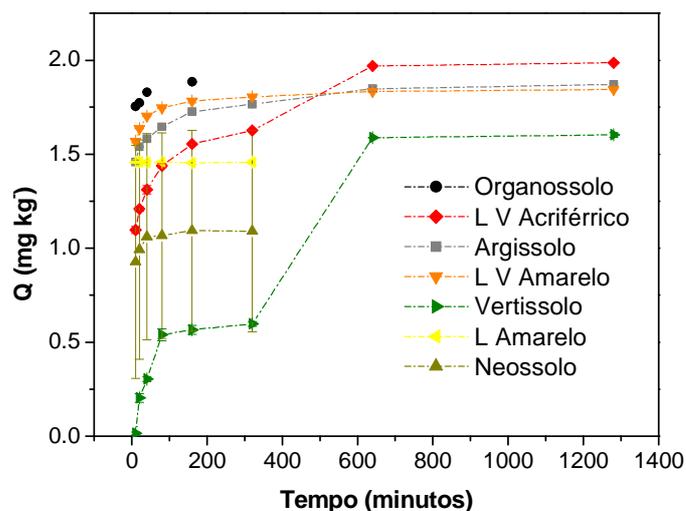


Figura 15 – Quantidade de pireno adsorvida em 2,5 g dos solos.

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 <sup>-1</sup> )	(< 0,002 mm)	orgânico	orgânico/ Argila	
		(g kg <sup>-1</sup> )			
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),  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{NaN}_3$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ , tem seus resultados apresentados na figura 16.

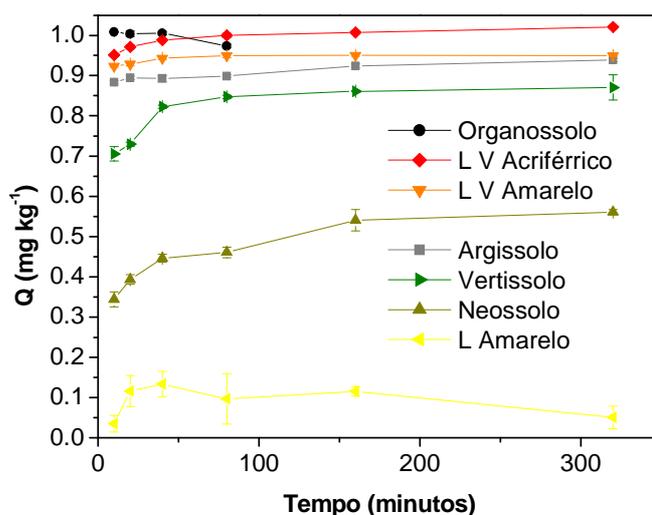


Figura 16 – Quantidade de pireno adsorvida em 5,0 g dos solos.

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  $\text{L}^{-1}$ , 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  $\text{L}^{-1}$ , 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.

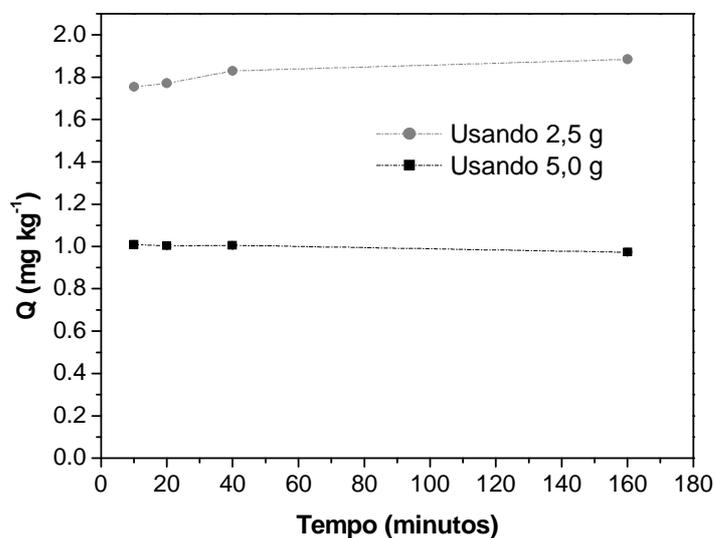


Figura 17 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Organossolo.

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<sup>-1</sup>, solo 2 – 13,9 g kg<sup>-1</sup>, solo 3 – 13,5 g kg<sup>-1</sup>, solo 4 – 19,1 g kg<sup>-1</sup>, solo 5 – 22,9 g kg<sup>-1</sup>, solo 6 – 41,7 g kg<sup>-1</sup>. 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.

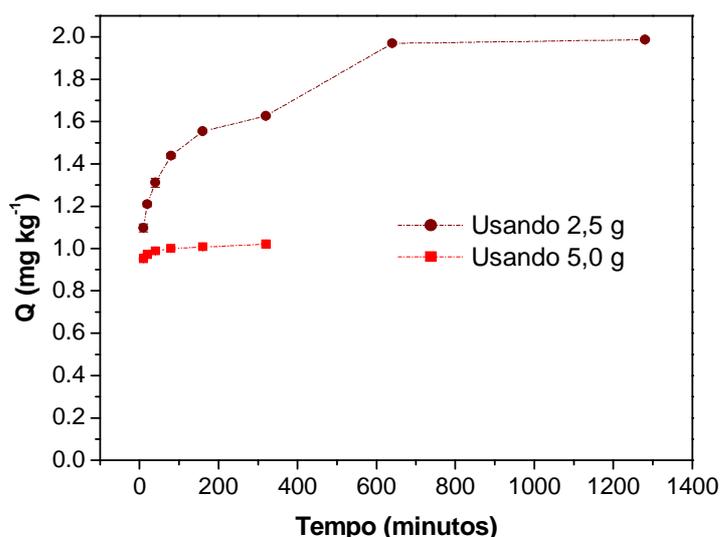


Figura 18 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LVwf.

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.

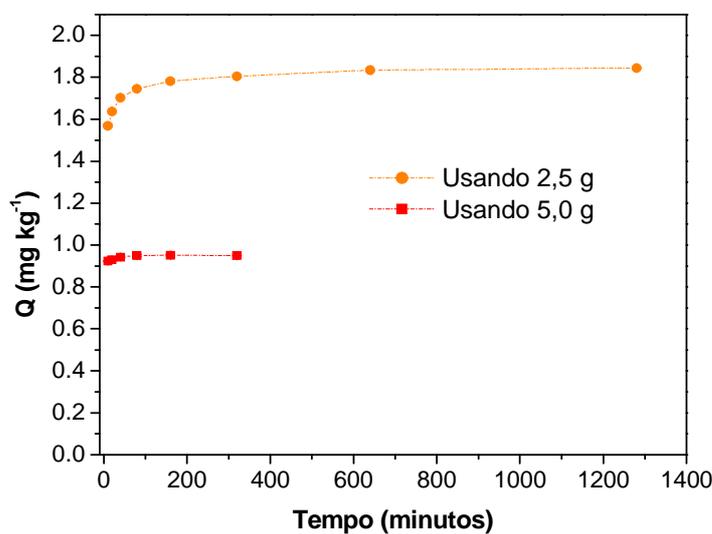


Figura 19 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LVAd.

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.

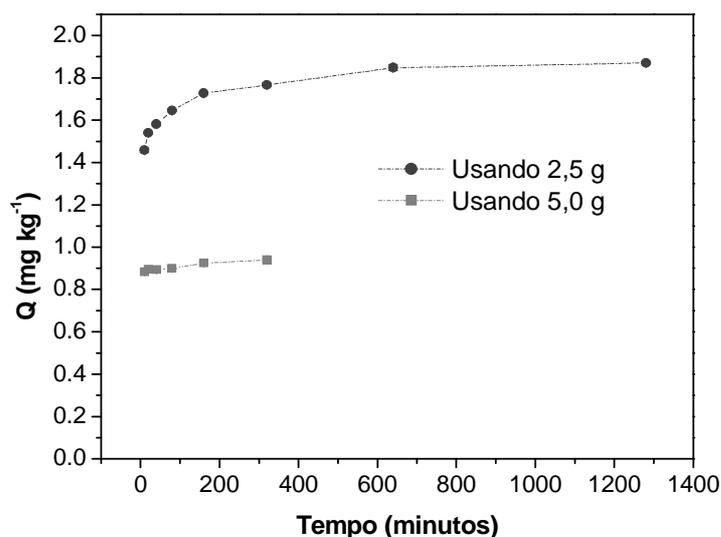


Figura 20 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Argissolo.

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.

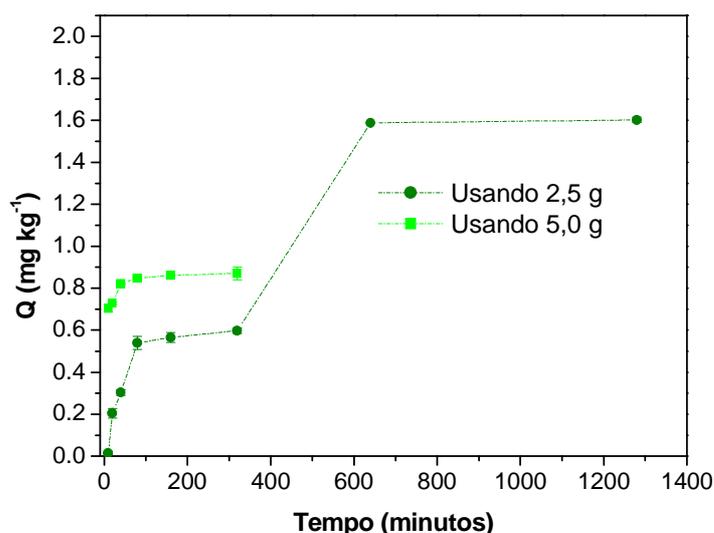


Figura 21 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Vertissolo.

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<sup>-1</sup>) 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.

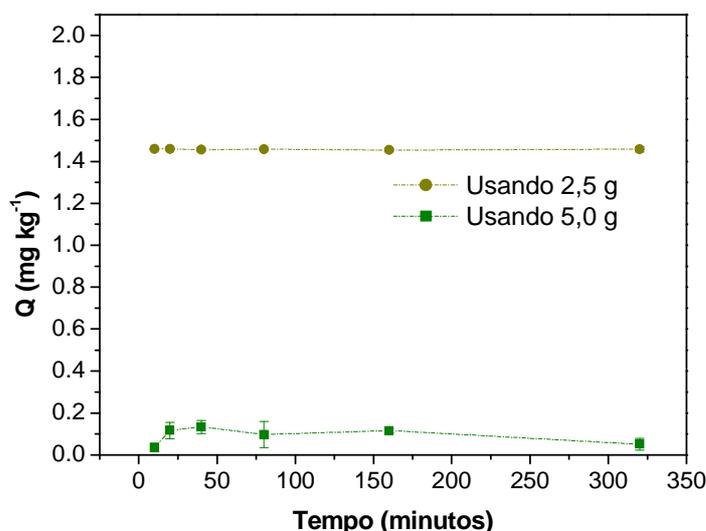


Figura 22 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de LA.

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.

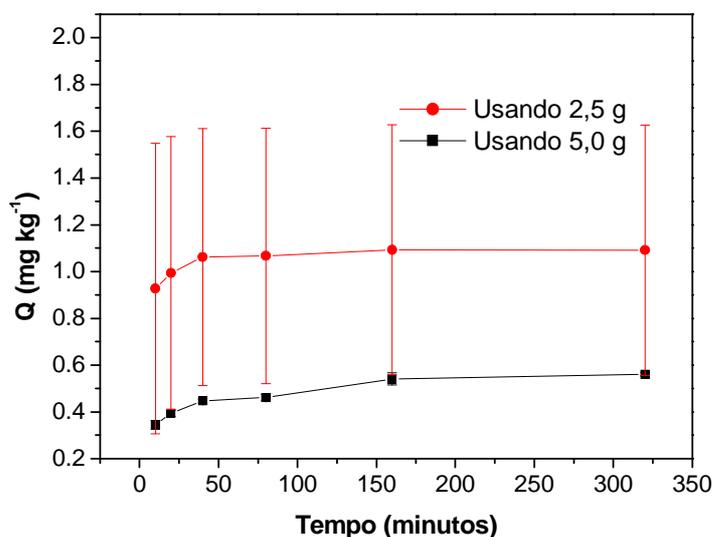


Figura 23 – Quantidade de pireno adsorvida nos experimentos usando 2,5 e 5,0 g de Neossolo.

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.

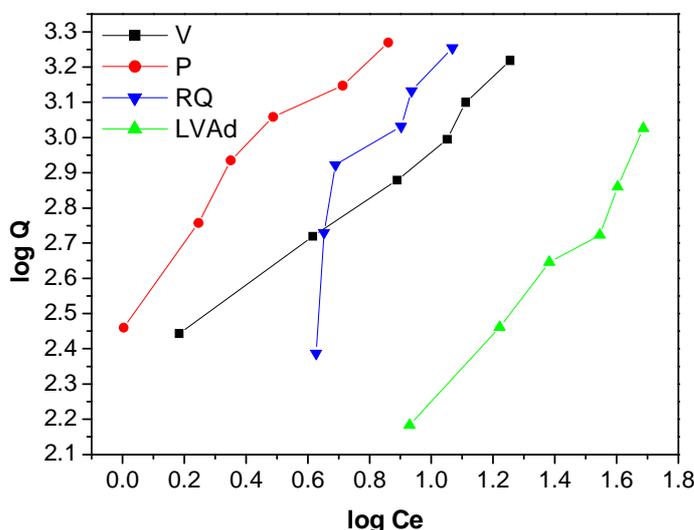


Figura 24 – Curvas de adsorção de pireno nos solos brasileiros.

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.

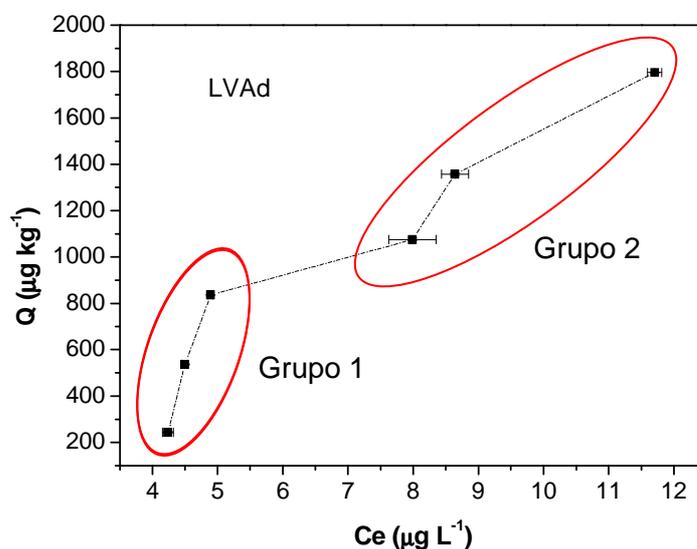


Figura 25 – Curvas de adsorção de pireno em LVAd.

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.

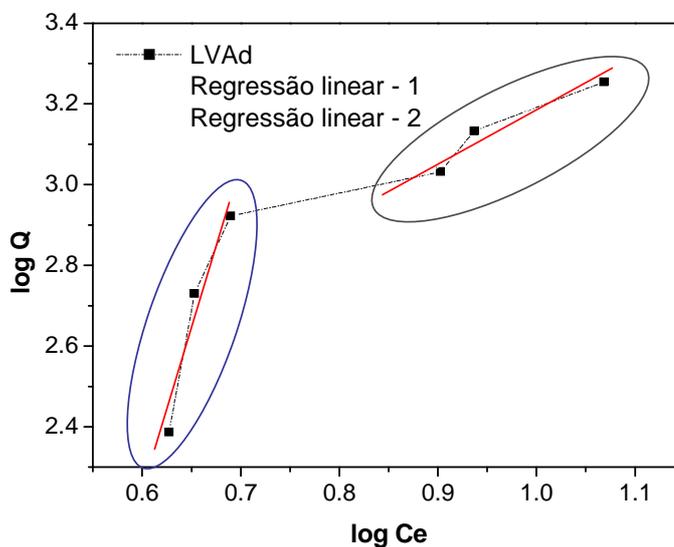


Figura 26 – Curvas de adsorção de pireno em LVAd com suas regressões lineares.

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 = $1.51 \times 10^{-3}$				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.

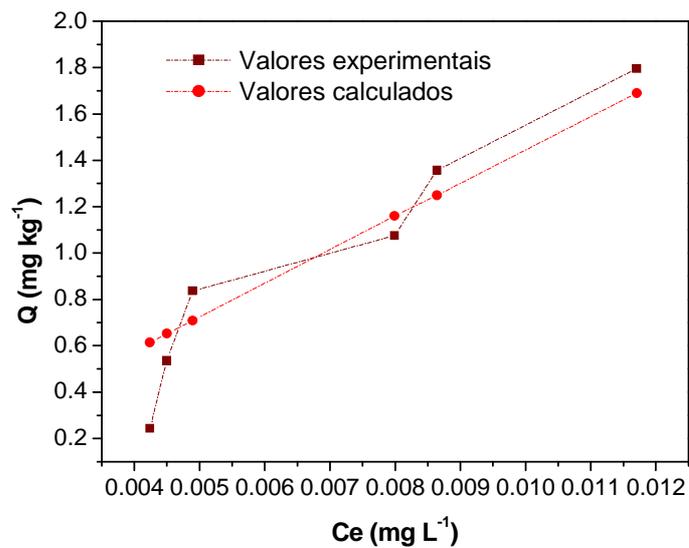


Figura 27 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em LVAd.

#### 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.

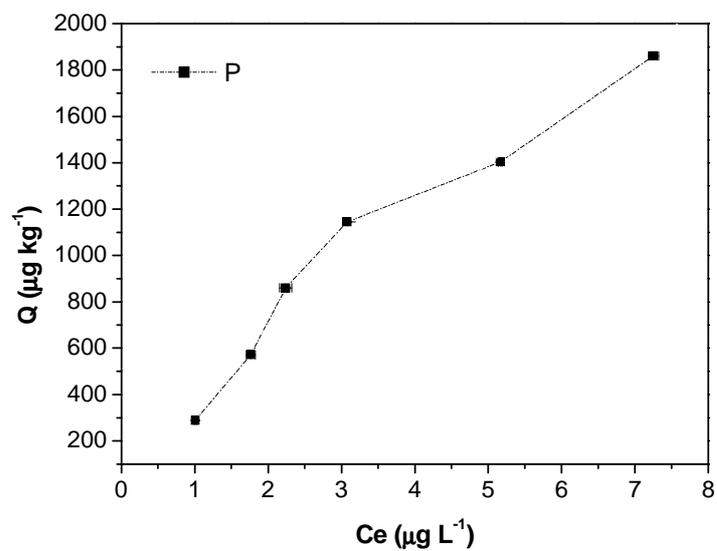


Figura 28 – Curva de adsorção obtida para P.

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.

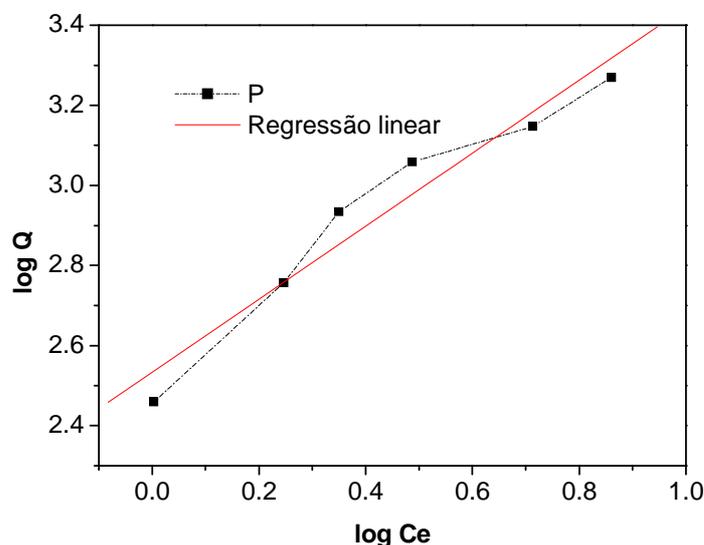


Figura 29 – Curva de adsorção obtida para P com sua regressão linear.

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

Parâmetro	Valor	Erro	
A	2,053329	0,05691	
B	0,912	0,10788	
R <sup>2</sup>	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 R<sup>2</sup> obtido a linearização da curva, R e R<sup>2</sup> 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.

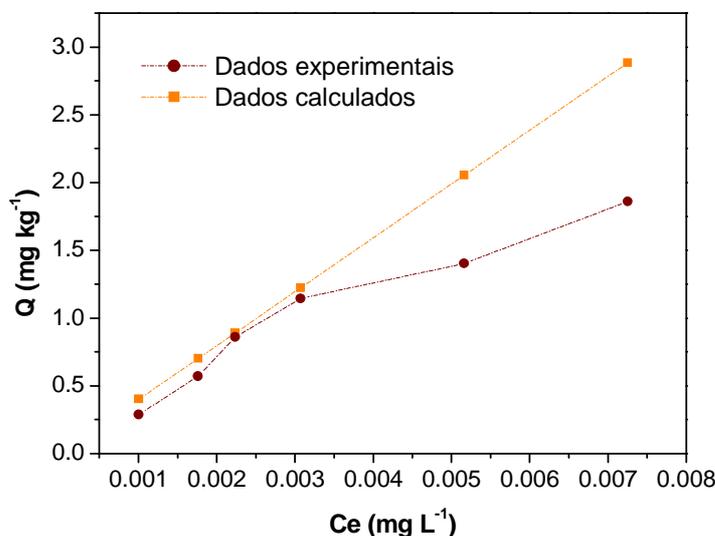


Figura 30 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em P.

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.

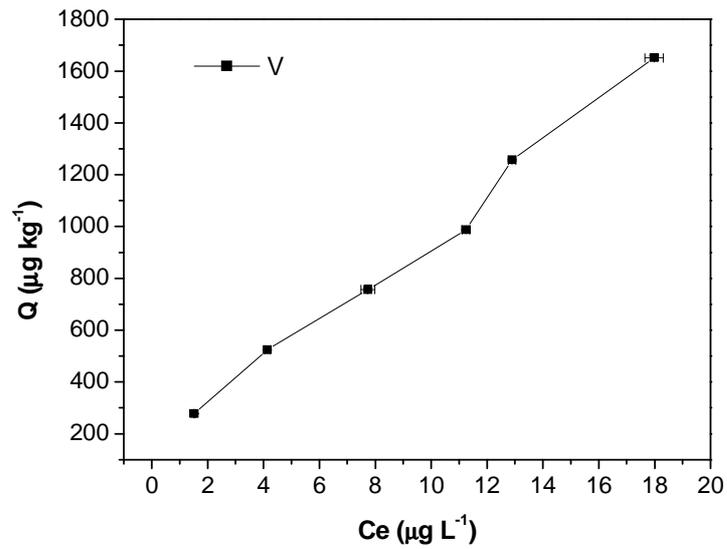


Figura 31 – Curva de adsorção obtida para V.

Novamente procedeu-se o cálculo de  $\log C_e \times \log Q$  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.

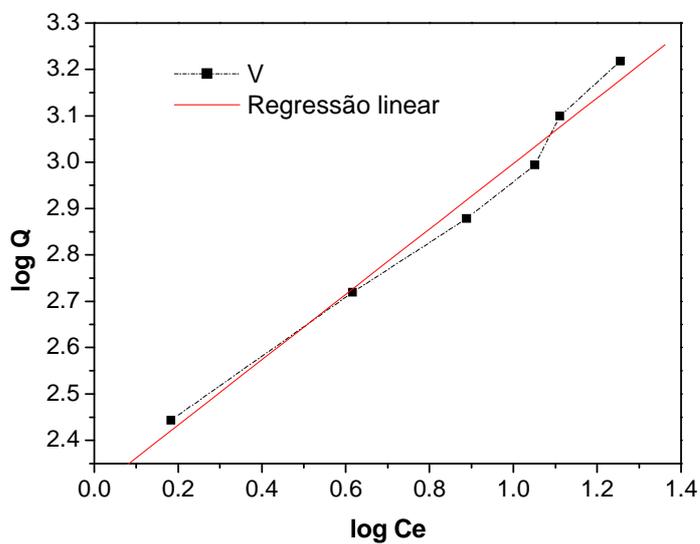


Figura 32 – Curva de adsorção obtida para V com sua regressão linear.

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.

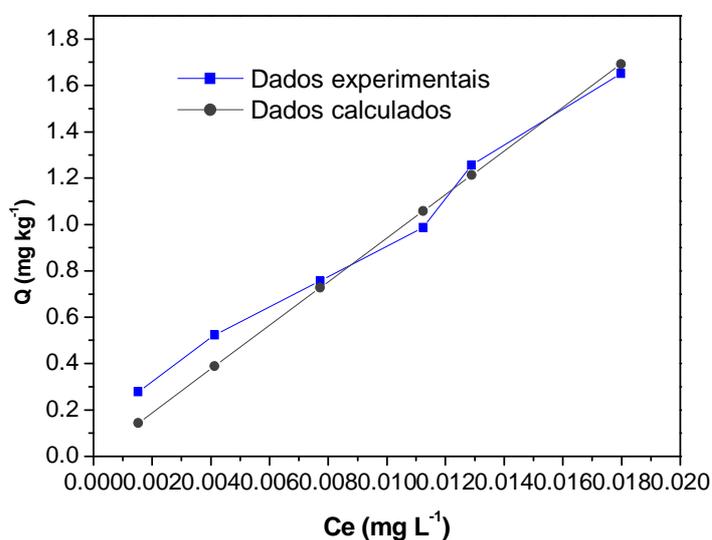


Figura 33 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em V.

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.

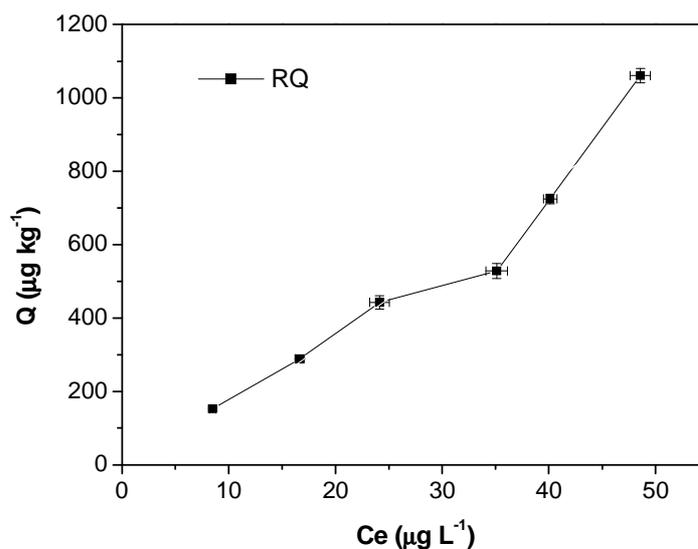


Figura 34 – Curva de adsorção obtida para RQ.

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.

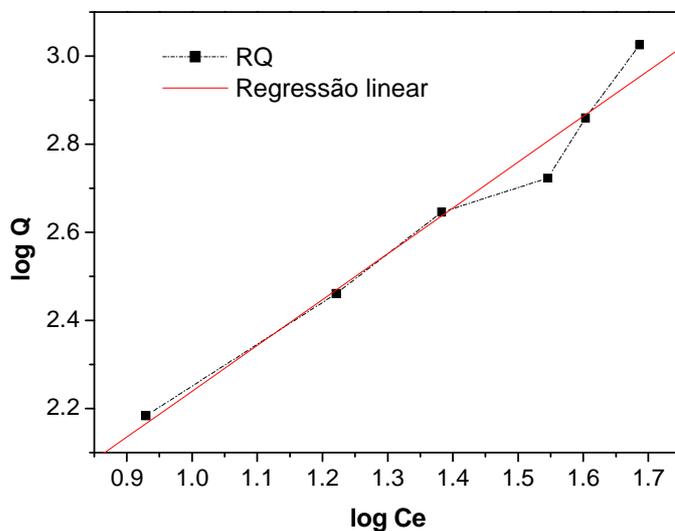


Figura 35 – Curva de adsorção obtida para RQ com sua regressão linear.

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

Parameter	Value	Error	
A	1,19838	0,12704	
B	1,04064	0,08957	
R <sup>2</sup>	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.

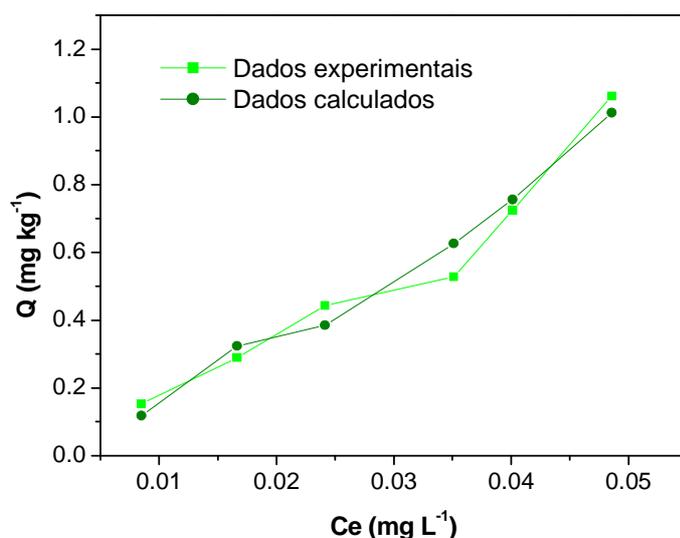


Figura 36 – Dados experimentais e calculados para adsorção de pireno em RQ.

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.

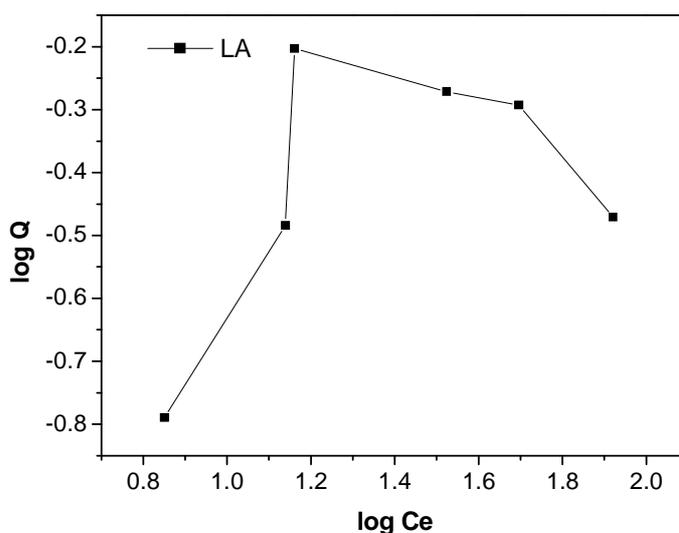


Figura 37 – Curva de adsorção obtida para LA.

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 <sub>d</sub>	P	V	RQ	LA	O	LV <sub>wf</sub>
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	260	160	460	40	440	400	720
Carbono Orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	17,4	7,8	5,6	1,8	1,4	70,5	21,4
K <sub>d</sub>	46,24	341,4	159,7	15,75	NM		24,97
K <sub>oc</sub>	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<sub>oc</sub>. 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<sub>d</sub> com LV<sub>wf</sub>.

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<sub>oc</sub> 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.