**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Propriedades de complexação e adsorção de partículas de interesse ambiental na presença e ausência de ácido húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. 2. Adsorção de atrazina e metabólitos em solo.

**GILBERTO ABATE
Tese de Doutorado**

Orientador: Prof. Dr. JORGE CESAR MASINI

**SÃO PAULO
2003**

“Propriedades de Complexação e Adsorção de Partículas de Interesse Ambiental na Presença e Ausência de Ácido Húmico.

1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em Vermiculita.

2. Adsorção de Atrazina e Metabólitos em Solo”

GILBERTO ABATE

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Prof. Dr. JORGE CÉSAR MASINI
IQ – USP

(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP

Profa. Dra. MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE
IQ – SC – USP

Prof. Dr. JORGE MOREIRA VAZ
IPEN – SP

Prof. Dr. JOSÉ EDUARDO BEVILACQUA
CETESB

SÃO PAULO
05 DE FEVEREIRO 2003.

Dedico essa Tese:

Aos meus pais, que apesar das dificuldades sempre me incentivaram a prosseguir nos estudos;

A minha esposa Elizabete, pelo amor, carinho e amizade que tem me incentivado e proporcionado grande ajuda ao longo desses anos;

Ao meu filho Renan, que causa sempre momentos de alegria e descontração.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Jorge C. Masini, pela ajuda e incentivo e a quem devo grande parte dos conhecimentos científicos adquiridos ao longo desses anos;

Ao Prof. Dr. Jaím Lichtig, pelo auxílio para a manutenção do HPLC, sem o qual seria impraticável o término desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, que me proporcionou grande entusiasmo para iniciar no programa de Pós-Graduação;

À Prof^a Dra. Lilian R.F. de Carvalho, pelo empréstimo de equipamentos e pela ajuda prestada sempre que necessário;

A todos os amigos do Laboratório, que proporcionam um ótimo ambiente de trabalho, e que direta ou indiretamente contribuem para o bom andamento das atividades do grupo de pesquisa: Carlos, César, Chico, Cris, Eliane, Luciana, Magda, Marcelo, Orlando, Paulo César (PC) e Sandro;

A todos os demais amigos do IQ-USP que tenho convivido durante esses anos: Alexandre, Andréa, Cristina, Heliara, Humberto, Larisse, Regiane, Silvana e ao José Carlos pela grande ajuda que foi imprescindível para a conclusão desse trabalho;

Aos técnicos do IQ-USP pela colaboração prestada, contribuindo para o bom andamento desse trabalho;

Ao Paulinho (B4-I) e Carlinhos (manutenção) pela confecção das celas em acrílico;

Aos amigos da Mahle pelo uso do espectrômetro de absorção atômica;

Ao Prof. Dr. Eldom Masini da Eng^a de Minas (EPUSP) pelo empréstimo do moinho e a Manoela pela realização dos ensaios Malvern;

Ao Prof. Dr. Godofredo César Vitti e ao Jonas da Divisão de fertilidade de solo da ESALQ-USP, pelo auxílio para a coleta das amostras de solo;

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho e a Valquíria do Depto. semi-industrial da Eng^a Química (EPUSP) pela determinação da área superficial da vermiculita;

Ao Flávio do Instituto de Geociências pelas análises de difração de raio X e pela ajuda na interpretação;

À Verônica do Instituto de Geociências pelas análises termogravimétricas e a Malú (ex-aluna do Prof. Jivaldo no IQ-USP), pelo auxílio na interpretação das mesmas;

À FAPESP pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudo.

SUMÁRIO

página

1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Aspectos Gerais.....	01
1.2 - Poluentes.....	01
1.2.1 - Elementos químicos.....	01
1.2.2 - Pesticidas.....	03
1.3 - Partículas de interesse ambiental.....	04
1.3.1 - Fases Minerais.....	04
1.3.2 - Matéria orgânica natural (MON).....	05
 2 - OBJETIVOS.....	 06
 3 - DIVISÃO DO TRABALHO.....	 06
 4 - IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DESSE ESTUDO.....	 07

Capítulo 1. ADSORÇÃO DE Cd(II) E Pb(II) EM VERMICULITA	08
---	-----------

1 - INTRODUÇÃO.....	08
1.1 - Argilominerais.....	08
1.1.1 - Área superficial e Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	10
1.1.2 - Adsorção de íons metálicos.....	10
1.1.3 - Algumas aplicações dos argilominerais.....	13
1.2 - Aspectos gerais sobre substâncias húmicas e interação com íons metálicos.....	13
1.3 - Considerações gerais quanto à interação entre argilominerais e substâncias húmicas....	15
1.4 - Interação argilominerais-substâncias húmicas e íons metálicos.....	18
1.5 - Formas para estudar os processos de complexação e adsorção.....	21
1.6 - Técnicas analíticas para avaliar estudos de complexação e adsorção.....	22
1.6.1 - Potenciometria.....	22
1.6.2 - Voltametria.....	23
1.6.2.1- Voltametria de redissolução anódica (ASV).....	24
1.7 - Tratamento dos dados obtidos de estudos de adsorção ou complexação.....	26
1.7.1 - Isotermas de Freundlich.....	27

1.7.2 - Método de Scatchard.....	28
1.7.3 - Determinação da constante de equilíbrio média - $\bar{K}$ e da função de equilíbrio diferencial - K_{DEF}	29
1.7.3.1- Determinação de $[M]$ e $[ML]$ dos experimentos voltamétricos em meio complexante.....	30
1.7.3.2- Grau de ocupação dos sítios e heterogeneidade.....	31
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	32
2.1 - Materiais e equipamentos.....	32
2.2 - Reagentes.....	32
2.3 - Amostras.....	32
2.4 - Amostras de ácido húmico da Aldrich (AHA) e de Barra Bonita (AHBB).....	33
2.4.1 - Determinação da distribuição de massa molar aparente.....	34
2.5 - Estudo de complexação entre AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II).....	35
2.5.1 - Ajuste do método.....	35
2.5.2 - Influência do tampão MES.....	37
2.5.3 - Variação dos sinais de corrente e potencial de pico em função do tempo de deposição.....	38
2.5.4 - Determinação dos coeficientes de difusão.....	38
2.5.5 - Titulação das amostras de AHA e AHBB.....	39
2.5.6 - Estudos de complexação empregando análise por injeção em fluxo.....	39
2.6 - Amostra de Vermiculita.....	41
2.6.1 - Moagem da amostra.....	42
2.6.2 - Análise Química.....	43
2.6.3 - Difração de raio X (DRX).....	44
2.6.4 - Análise Térmica.....	44
2.6.5 - Capacidade de troca catiônica (CTC).....	45
2.6.6 - Tamanho médio de partículas.....	45
2.6.7 - Determinação da área superficial total e externa.....	46
2.6.8 - Determinação do ponto de carga zero (ZPC).....	46
2.7 - Escolha da técnica analítica para efetuar os estudos de adsorção da vermiculita com íons Cd(II) e Pb(II).....	47
2.8 - Cella de fluxo para acoplar ao eletrodo de gota pendente de Hg.....	47
2.8.1 - Experimento amperométrico em análise por injeção em fluxo.....	50
2.9 - Preparo da amostra de vermiculita para o estudo de adsorção.....	51

2.9.1 - Definição da concentração de trabalho da vermiculita.....	52
2.9.2 - Determinação do tempo de equilíbrio de íons Cd(II) ou Pb(II) com suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹	53
2.9.3 - Capacidade de adsorção da suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹ com íons Cd(II) ou Pb(II).....	53
2.10 - Adsorção de AHA e AHBB na suspensão de vermiculita.....	54
2.10.1 - Determinação espectrofotométrica de AHA e AHBB.....	55
2.11 - Adsorção de AHBB em suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹ - influência no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II).....	56
2.12 - Experimentos utilizando colunas de vermiculita.....	57
2.12.1 - Estudo de remoção de íons Cd(II) e Pb(II).....	57
2.12.2 - Análises dos efluentes de Cd(II) e Pb(II) empregando DPASV em fluxo contínuo como sistema de detecção.....	58
2.12.3 - Estudo de remoção de outros íons empregando espectrometria de absorção atômica como sistema de detecção.....	59
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
3.1 - Caracterização dos ácidos húmicos da Aldrich e de Barra Bonita.....	60
3.2 - Distribuição de massa molar aparente.....	61
3.3 - Condições para efetuar os estudos de complexação em modo estático.....	64
3.3.1 - Escolha da técnica de pulso diferencial (DPASV) ou onda quadrada (SWASV).....	64
3.3.2 - Avaliação da solução tampão de MES.....	66
3.3.3 - Coeficientes de difusão dos complexos de AH com Cd(II) e Pb(II).....	68
3.3.4 - Efeito da matéria orgânica adsorvida e saturação superficial.....	70
3.4 - Curvas de complexação entre AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II) em modo estático.....	71
3.4.1 - Determinação dos parâmetros de complexação.....	73
3.4.2 - Tratamento de dados empregando o método de Scatchard.....	76
3.5 - Curvas de complexação de AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II) em fluxo.....	78
3.6 - Caracterização da amostra de vermiculita.....	80
3.6.1 - Ensaio de lixiviação.....	80
3.6.2 - Difração de Raio X (DRX).....	81
3.6.3 - Curva termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	82

3.6.4 - Capacidade de troca catiônica (CTC).....	83
3.6.5 - Área superficial total e externa.....	83
3.6.6 - Ponto de carga zero (ZPC).....	84
3.7 - Avaliação da cela para trabalhar em fluxo contínuo.....	85
3.7.1 - Experimentos em modo amperométrico.....	90
3.8 - Determinação da concentração de trabalho da vermiculita.....	91
3.9 - Estudo do processo de adsorção de AHA e AHBB na vermiculita.....	92
3.9.1 - Efeito de sedimentação de AHBB.....	97
3.10 - Estudo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) com a vermiculita.....	98
3.10.1 - Determinação do tempo de equilíbrio entre a suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹ e íons Cd(II) ou Pb(II).....	98
3.10.2 - Curvas de adsorção da suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹ com íons Cd(II) ou Pb(II) na ausência ou presença de AHBB.....	100
3.11 - Tratamento de dados.....	103
3.11.1 - Método de Scatchard.....	103
3.11.2 - 3.11.2 – Isotermas de Freundlich.....	106
3.12 - Estudo utilizando colunas de vermiculita.....	110
3.12.1 - Estudo de remoção de íons Cd(II) ou Pb(II).....	110
3.12.2 - Estudo de remoção de íons Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) e Ni(II).....	112
4 - CONCLUSÕES.....	114

FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema da estrutura dos argilominerais do tipo 2:1.....	09
Figura 1.2 - Estrutura da ligação entre ácido húmico e um argilomineral através de íons metálicos – M.....	18
Figura 1.3 - Classificação das isotermas de equilíbrio.....	26
Figura 1.4 - Ponteira de micropipeta adaptada ao eletrodo de Hg.....	40
Figura 1.5 - Esquema utilizado para o trabalho em fluxo.....	40
Figura 1.6 - Cella para trabalho em fluxo com eletrodo de gota pendente de Hg.....	48
Figura 1.7 - Esquema empregado nas determinações de Cd(II) ou Pb(II).....	49
Figura 1.8 - Esquema utilizado para condução dos experimentos amperométricos.....	51
Figura 1.9 - Esquema de injeção em fluxo para determinar a concentração de AH.....	56
Figura 1.10 - Coluna em vidro preenchida com vermiculita bruta.....	57
Figura 1.11 - Perfis de eluição dos padrões de proteínas e da dextrana azul.....	61
Figura 1.12 - Curva de calibração das proteínas globulares.....	62
Figura 1.13 - Curvas de eluição das amostras de AHA e AHBB.....	63
Figura 1.14 - Curvas analíticas para íons Cd(II) por DPASV.....	64
Figura 1.15 - Curvas analíticas para íons Cd(II) por SWASV.....	64
Figura 1.16 - Tempo de equilíbrio de íons Cd(II) com AHA 10,0 mg L ⁻¹	65
Figura 1.17 - Tempo de equilíbrio de íons Pb(II) com AHA 10,0 mg L ⁻¹	66
Figura 1.18 - Influência do tampão MES 5,0 mmol L ⁻¹ no sinal de íons Cd(II).....	67
Figura 1.19 - Influência do tampão MES 5,0 mmol L ⁻¹ no sinal de íons Pb(II).....	67
Figura 1.20 - Determinação dos coeficientes de difusão de íons Cd(II) com AHA e AHBB.....	68
Figura 1.21 - Determinação dos coeficientes de difusão de íons Pb(II) com AHA e AHBB.....	69
Figura 1.22 - Influência do t_d e da concentração de Pb(II) e Cd(II).....	70
Figura 1.23 - Variação de i_p e E_p na ausência e na presença de AH.....	72
Figura 1.24 - Variação do $\log K_{DEF}$ e $\log \bar{K}$ em função do $\log \theta$ para AHA ou AHBB com íons Cd(II) ou Pb(II).....	74
Figura 1.25 - Gráficos de Scatchard para a amostra AHBB com íons Cd(II) ou Pb(II).....	76
Figura 1.26 - Curvas analíticas obtidas por injeção em fluxo.....	78

Figura 1.27 -	Voltamogramas nos modos estático e fluxo com íons Cd(II).....	79
Figura 1.28 -	Voltamogramas nos modos estático e fluxo com íons Pb(II).....	79
Figura 1.29 -	Difratogramas obtidos para a amostra de vermiculita moída e seca.....	81
Figura 1.30 -	Curvas TG-DTA.....	82
Figura 1.31 -	Determinação da carga superficial da vermiculita em função do pH e da força iônica.....	85
Figura 1.32 -	Influência da vazão e do tempo de deposição nos sinais de i_p	85
Figura 1.33 -	Curvas analíticas para íons Cd(II) e Pb(II) sob condições de fluxo contínuo.....	86
Figura 1.34 -	Influência do O ₂ dissolvido utilizando a cela em fluxo contínuo.....	87
Figura 1.35 -	Verificação da eficiência para renovar a solução interna do sistema em fluxo contínuo.....	88
Figura 1.36 -	Diagrama obtido para o experimento amperométrico.....	90
Figura 1.37 -	Curva de calibração obtida com base no diagrama da Figura 1.36.....	91
Figura 1.38 -	Influência da concentração de vermiculita na remoção de íons Cd(II).....	92
Figura 1.39 -	Influência do pH e força iônica no processo de adsorção de AHA e AHBB.....	93
Figura 1.40 -	Determinação do tempo de equilíbrio nos processos de adsorção e dessorção.....	94
Figura 1.41 -	Adsorção de AHA com suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹	95
Figura 1.42 -	Adsorção de AHBB com suspensão de vermiculita 1,00 g L ⁻¹	96
Figura 1.43 -	Processo de sedimentação de AHBB.....	97
Figura 1.44 -	Curvas de adsorção de íons Cd(II) em função do tempo de equilíbrio.....	99
Figura 1.45 -	Curvas de adsorção de íons Pb(II) em função do tempo de equilíbrio.....	99
Figura 1.46 -	Curvas de adsorção obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) em pH 7,0.....	100
Figura 1.47 -	Curvas de adsorção obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) em pH 6,0.....	101
Figura 1.48 -	Curvas de adsorção obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) em pH 5,0.....	101
Figura 1.49 -	Gráficos de Scatchard para íons Cd(II).....	103
Figura 1.50 -	Gráficos de Scatchard para íons Pb(II).....	104
Figura 1.51 -	Isotermas linearizadas de Freundlich para íons Cd(II).....	107
Figura 1.52 -	Isotermas linearizadas de Freundlich para íons Pb(II).....	107
Figura 1.53 -	Estudo de recuperação dos íons metálicos estudados.....	112

TABELAS

Tabela 1.1 - Ligações possíveis entre substâncias húmicas e minerais.....	16
Tabela 1.2 - Condições analíticas utilizadas no estudo de complexação de íons Cd(II) e Pb(II).....	37
Tabela 1.3 - Distribuição granulométrica do minério superfino.....	42
Tabela 1.4 - Condições utilizadas na análise química da vermiculita.....	44
Tabela 1.5 - Condições analíticas e parâmetros por DPASV em fluxo contínuo.....	50
Tabela 1.6 - Análise elementar, teor de cinzas e relação E4/E6.....	60
Tabela 1.7 - Parâmetros de complexação obtidos empregando a função de equilíbrio diferencial.....	75
Tabela 1.8 - Parâmetros de complexação entre AHA e AHBB com Cd(II) e Pb(II) obtidos pelo método de Scatchard.....	77
Tabela 1.9 - Resultados obtidos dos ensaios de lixiviação.....	80
Tabela 1.10 - Parâmetros obtidos de parte das curvas analíticas efetuadas durante os experimentos de adsorção de Cd(II) e Pb(II).....	89
Tabela 1.11 - Resultados de $\log {}^1K$ e 1C_a ($\mu\text{mol g}^{-1}$) para íons Cd(II) e Pb(II) com a vermiculita na ausência ou na presença de AHBB.....	105
Tabela 1.12 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Freundlich para íons Cd(II).....	108
Tabela 1.13 - Parâmetros obtidos das isotermas linearizadas de Freundlich para íons Pb(II).....	108
Tabela 1.14 - Resultados dos experimentos de adsorção com as colunas de vermiculita.....	111

1 - INTRODUÇÃO.....	116
1.1 - Herbicidas.....	116
1.1.1 - Tipos de herbicidas e suas aplicações.....	117
1.1.2 - Aspectos Toxicológicos.....	119
1.2 - Triazinas.....	120
1.2.1 - Atrazina.....	121
1.2.2 - Produtos de degradação da atrazina.....	122
1.3 - Interação de herbicidas com componentes do solo.....	124
1.3.1 - Interação da atrazina com componentes do solo.....	125
1.4 - Outros estudos de relevância ambiental envolvendo argilominerais.....	127
1.5 - Processos de extração para análise de herbicidas em matrizes ambientais.....	127
1.6 - Extração e pré-concentração de atrazina e metabólitos utilizando SPE.....	129
1.7 - Cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC).....	129
1.8 - Cromatografia em fase gasosa (GC).....	132
 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	 133
2.1 - Materiais e equipamentos.....	133
2.2 - Reagentes.....	134
2.3 - Amostra.....	134
2.4 - Coleta, preparo e caracterização da amostra de solo.....	134
2.5 - Caracterização do solo.....	135
2.6 - Preparo dos padrões dos herbicidas.....	136
2.7 - Otimização do método por HPLC.....	135
2.8 - Pré-concentração nos cartuchos de SPE – C-18 e SCX.....	137
2.9 - Tratamento do ácido húmico da Aldrich (AHA).....	138
2.10 - Tratamento da amostra de solo com AHA.....	138
2.11 - Estudo de adsorção e dessorção da atrazina e metabólitos no solo e solo modificado.....	139

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	141
3.1 - Resultados da caracterização do solo e AHA.....	141
3.2 - Avaliação dos cromatogramas e das curvas analíticas por HPLC	143
3.3 - Avaliação dos cartuchos de SPE C-18 e SCX.....	145
3.4 - Estudo de adsorção no solo.....	148
3.5 - Estudo de dessorção.....	152
3.6 - Tratamento dos dados.....	154
3.6.1 - Método de Scatchard.....	154
3.6.2 - Isotermas de Freundlich.....	156
 4 - CONCLUSÕES.....	 158
 PROPOSTAS FUTURAS.....	 159
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 160
 CURRICULUM VITAE.....	 172

FIGURAS

Figura 2.1 - Estruturas de alguns grupos de herbicidas.....	117
Figura 2.2 - Estrutura da molécula da atrazina.....	122
Figura 2.3 - Estruturas moleculares de alguns metabólitos da atrazina.....	124
Figura 2.4 - Ligação por coordenação de uma triazina com argila ou matéria orgânica.....	125
Figura 2.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de solo, solo-AHA e AHA.....	142
Figura 2.6 - Cromatograma dos compostos AT, HAT, DEA e DIA $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$	143
Figura 2.7 - Cromatograma dos compostos $\bar{\text{A}}\bar{\text{T}}$, $\bar{\text{H}}\bar{\text{A}}\bar{\text{T}}$, $\bar{\text{D}}\bar{\text{E}}\bar{\text{A}}$ e $\bar{\text{D}}\bar{\text{I}}\bar{\text{A}}$ $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$	143
Figura 2.8 - Parte inicial de uma curva analítica.....	144
Figura 2.9 - Curvas analíticas com concentrações entre $0,01$ e $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$	145
Figura 2.10 - Eluição de 120 mL de uma solução contendo AT, HAT, DEA e DIA.....	146
Figura 2.11 - Tempo de equilíbrio dos compostos AT, HAT, DEA e DIA com a amostra de solo.....	148
Figura 2.12 - Cromatogramas de um padrão na presença ou na ausência de AHA.....	149
Figura 2.13 - Curvas de adsorção para AT e HAT.....	150
Figura 2.14 - Curvas de adsorção para DIA e DEA.....	151
Figura 2.15 - Curvas de dessorção para AT e HAT.....	152
Figura 2.16 - Curvas de dessorção para DEA e DIA.....	153
Figura 2.17 - Gráficos de Scatchard para AT, HAT, DIA e DEA.....	154
Figura 2.18 - Isotermas de Freundlich para AT, HAT, DIA e DEA.....	156

TABELAS

Tabela 2.1 - Consumo de pesticidas (t) no Brasil em 1998.....	116
Tabela 2.2 - Consumo de pesticidas (t) no Brasil, por algumas culturas 1998.....	117
Tabela 2.3 - Principais aplicações de alguns grupos de herbicidas.....	119
Tabela 2.4 - Grau de toxicidade de alguns herbicidas.....	120
Tabela 2.5 - Doses de aplicação de atrazina para algumas colheitas.....	121
Tabela 2.6 - Alguns trabalhos empregando HPLC em fase reversa para determinação de atrazina e metabólitos em águas, solos e sedimentos.....	131
Tabela 2.7 - Resultados de caracterização do solo e solo modificado.....	141
Tabela 2.8 - Recuperações dos cartuchos C-18 (200 mg) ou SCX (100 mg).....	147
Tabela 2.9 - Parâmetros obtidos pelo tratamento dos dados com o método de Freundlich.....	157

ABREVIACÕES E SBOLOS

a	Concentração de vermiculita em g L ⁻¹
ACN	Acetonitrila
AED	Detector por emissão atômica
AES	Espectrometria de emissão atômica
AF	cido fúlvico
AH	cido húmico
AHA	cido húmico da marca comercial Aldrich
AHBB	cido húmico extraído do sedimento de Barra Bonita (Rio Tietê)
$a_{M(Hg)}$	Atividade do metal M no amalga de Hg
aM'^{+}	Atividade dos íons M'^{+}
ASE	Extração por solvente acelerada
ASV	Voltametria de redissolução anódica
AT	Atrazina
B	Constante que depende do número de elétrons envolvidos na reação redox, agitação, área da gota de Hg e tempo de deposição
BET	Isotermas de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller
C	Isoterma de adsorção de partição constante
C-18	Fase adsorvente de octadecil-sílica
C-8	Fase adsorvente de octil-sílica
C_a	Capacidade de adsorção
C_A	Concentração total de ácido em mol L ⁻¹
C_B	Concentração total de base em mol L ⁻¹
C_{AH}	Concentração total de ácido húmico
C_c	Capacidade de complexação
C_e	Concentração remanescente em equilíbrio após processo de adsorção
CG-MS	Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massa
CHS	Ciclohexil-sílica
C_L	Concentração total de sítios ionizáveis dissociados
C_M	Concentração total de íon metálico adicionado durante as titulações

CTC	Capacidade de troca catiônica
d(001)	Reflexão basal
d.i.	Diâmetro interno
DDAT	Dideálquil-atrazina
DDT	Dicloro-difenil-tricloro-etano
DEA	Desetil-atrazina
DEF	Função de equilíbrio diferencial
DIA	Desisopropil-atrazina
$\bar{D}$	Coefficiente de difusão médio do metal e do complexo
D_M	Coefficiente de difusão de um cátion metálico
D_{ML}	Coefficiente de difusão do complexo ML
DPASV	Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
E	Potencial
E^0	Potencial padrão do par redox M^{r+}/M^0
$E^{0'}$	Termo de potencial que engloba o potencial padrão de redução do par M^{r+}/M , os potenciais do eletrodo de referência, e de junção líquida e o coeficiente de atividade do íon M^{r+}
E_p^L	Potencial de pico determinado em meio complexante
E_p	Potencial de pico
E4/E6	Relação das absorvâncias medidas nos comprimentos de onda 465 e 665 nm
EAA	Espectrometria de absorção atômica
EGME	Éter monoetílico do etileno glicol
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana
FC	Fotometria de chama
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
GC	Cromatografia em fase gasosa
GCB	Fase adsorvente carbono grafítizado
GPC	Cromatografia por permeação em gel
H	Isoterma de adsorção indicativa de alta afinidade

H	Herbicida ou metabólito livre
HAT	Hidróxi-atrazina
HL	Herbicida ou metabólito ligado a um sítio de adsorção L
HPLC	Cromatografia em fase líquida de alta performance
Hu-COO ⁻	Grupo carboxila de uma molécula de ácido húmico
i	Sinal de corrente
i_p	Corrente de pico
i_p^L	Corrente de pico determinada em um meio complexante
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
IV	Infravermelho
j	Classe dos sítios de complexação
ν	Grau de ocupação médio
K	Constante de estabilidade termodinâmica de um complexo
$\bar{K}$	Constante de equilíbrio média
k_d	Constante de velocidade de dissociação de um complexo
K_{DEF}	Função de equilíbrio diferencial
K_{DEF}^0	Valor de K_{DEF} quando $\theta = 1$
k_f	Constante de velocidade de formação de um complexo
K_f	Constante de Freundlich indicativa da capacidade de adsorção
L	Ligante ou sítio de complexação de um dado grupo funcional
L	Isoterma de adsorção do tipo Langmuir
LD	Limite de detecção
L_j	Ligante do sítio j não complexado
M^0	Concentração do metal M na superfície do eletrodo
$M^0(\text{Hg})$	Metal na forma reduzida, amalgamado com Hg
MAE	Extração por microondas
MES	2-N-ácido morfolinoetanosulfônico
MET	Metanol
MIP	Polímero de impressão molecular
ML	Complexo formado entre um íon metálico e um ligante
ML_j	Complexo de M não reduzido no eletrodo durante o passo catódico

M.M.	Massa molar ou massa molecular
M^{+}	Íon metálico M
MON	Matéria Orgânica Natural
n	Número de elétrons envolvido no equilíbrio redox
NPD	Detector nitrogênio-fósforo
P/P^0	Relação da pressão parcial de equilíbrio / pressão de vapor de saturação
PIPES	1,4-piperazina-bis, ácido etanosulfônico
$\{P\}$	Concentração de ligante em g L ⁻¹
$\bar{Q}$	Carga superficial em mol g ⁻¹
r	Parâmetro empírico que varia entre 1/2 e 2/3
r	Coeficiente de correlação
S	Constante que assume o valor 0,05916/ n a temperatura de 25°C
S	Isoterma de adsorção do tipo sigmoideal
SCX	Fase adsorvente ácido propil-benzenosulfônico
SDB	Fase adsorvente do copolímero de estireno-divinil-benzeno
SFE	Extração por fluido supercrítico
SIM	Monitoramento de um único íon
SMDE	Eletrodo gotejante de Hg de gota estática
SOH	Grupo hidroxila ligado à superfície de um mineral
solo-AHA	Amostra de solo tratada com ácido húmico da Aldrich
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Micro-extração em fase sólida
SWASV	Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada
t_d	Tempo de deposição
TG	Curva termogravimétrica
UP	Ultra puro
UV	Ultravioleta
V_0	Volume de exclusão
V_e	Volume de eluição
VMP	Valores Máximos Permitidos
x/m	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente

Z/r	Relação carga/raio iônico
ZPC	Ponto de carga zero
α	Relação das concentrações de íon metálico total e lábil - $C_M/[M]$
Γ	Grau ou parâmetro de heterogeneidade
λ	Comprimento de onda
θ	Grau de ocupação médio dos sítios de complexação
σ_D	Carga superficial efetiva
σ_P	Carga líquida total das partículas
$1/n$	Constante de Freundlich indicativa da intensidade de adsorção

RESUMO

Propriedades de complexação e adsorção de partículas de interesse ambiental na presença e ausência de ácido húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. 2. Adsorção de atrazina e metabólitos em solo.

Estudou-se a adsorção de Cd(II) e Pb(II) em uma suspensão de vermiculita 1,0 g L⁻¹ em meio de KNO₃ 2 e 20 mmol L⁻¹ em pH 5,0; 6,0 e 7,0 (±0,1). Após um tempo de equilíbrio de 6 h, as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por voltametria de redissolução anódica em condições de fluxo contínuo na etapa de acumulação. A capacidade de adsorção e afinidade das ligações, avaliadas pelos métodos de Scatchard e Freundlich, foi maior para o Pb(II) do que para o Cd(II), aumentando para ambos os cátions com o aumento do pH e diminuição da força iônica. De modo geral, a incorporação de substância húmica na vermiculita, obtida a partir de uma suspensão 30 mg L⁻¹ de ácido húmico (AH), aumentou a capacidade de adsorção de Pb(II) e Cd(II) nas condições estudadas.

Em uma segunda etapa estudou-se a adsorção do herbicida atrazina (AT) e os metabólitos hidróxi-atrazina (HAT), desetil-atrazina (DEA) e desisopropil-atrazina (DIA) em amostra de solo. O estudo foi conduzido em suspensão contendo 1,0 g de solo e 5 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ em pH 5,2 ± 0,1, contendo o herbicida e os metabólitos. Após um tempo de equilíbrio de 24 h, as suspensões foram centrifugadas e as soluções analisadas por HPLC. O tratamento de dados pelos métodos de Scatchard e Freundlich revelou a ordem de afinidade e capacidade de adsorção: HAT > AT > DEA ≅ DIA, tanto na presença, como na ausência de AH.

ABSTRACT

Complexation and adsorption properties of environmentally relevant particles in presence and absence of humic acid. 1. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite. 2. Adsorption of atrazine and metabolites on soil.

The adsorption of Cd(II) and Pb(II) was studied in a 1,00 g l⁻¹ vermiculite suspension in 2 and 20 mmol l⁻¹ KNO₃ medium at pH 5,0; 6,0 and 7,0 ($\pm 0,1$). After 6 h of equilibrium time, the suspensions were centrifuged and the supernatants analyzed by anodic stripping voltammetry under continuous flow in the accumulation step. To evaluate the adsorption capacity and the binding affinity, the Scatchard and Freundlich methods were employed, showing a greater removal process for Pb(II), increasing for both ions at higher pH values and smaller ionic strength. In short, the vermiculite treated with a 30 mg l⁻¹ humic acid (HA) suspension showed an enhancement of the adsorption capacity for Cd(II) and Pb(II) under all conditions of this study.

Secondly, the adsorption process of the herbicide atrazine (AT), and the metabolites hidroxyatrazine (HAT), deethylatrazine (DEA) and deisopropylatrazine (DIA) was studied in a soil sample. The study was carried out in a 5 ml suspension with 1,0 g of soil in 0,01 mol l⁻¹ CaCl₂ solution, pH 5.2 $\pm$ 0.1, in the presence of the herbicide and metabolites. After an equilibrium time of 24 h, the suspensions were centrifuged and the supernatants analyzed using HPLC. The data treatment using Scatchard and Freundlich methods revealed the following adsorption capacity and affinity order: HAT > AT > DEA $\cong$ DIA, in the presence or absence of HA.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos Gerais

O avanço tecnológico imposto pelo ser humano traz uma infinidade de melhorias e conforto na qualidade de vida, o que, no entanto tem sido muito questionado devido aos efeitos causados muitas vezes de modo irreversível ao meio ambiente. Alguns exemplos que podem ser citados são: ❶ – indústrias dos mais diversos segmentos – podem apresentar um potencial poluidor devastador, principalmente, pela infinidade de matérias primas e produtos acabados diferentes; ❷ – automóveis e os danos gerados ao ar pela emissão de CO entre outros gases; ❸ – esgotos domésticos – lançados diretamente nos rios geram uma carga de matéria orgânica muito elevada o que dificulta a degradação; ❹ – troca de materiais retornáveis por descartáveis – pode-se citar como exemplo as garrafas PET, que hoje constituem um grave problema ambiental; ❺ – o grande emprego de pesticidas na agricultura – é muito difícil gerar alimento suficiente para suprir as necessidades da humanidade sem o uso de tais compostos. Portanto, um longo prazo é necessário para a percepção dos efeitos algumas vezes imprevisíveis ao meio ambiente, sendo então procuradas ações corretivas no sentido de eliminar ou ao menos minimizar os impactos causados.

Entre as classes poluentes mais importantes, enquadram-se os íons de metais pesados os quais se mantêm inalterados, podendo apenas ser imobilizados; e pesticidas, que podem ser imobilizados ou degradados a compostos menos prejudiciais dependendo da classe química. Portanto, é de grande importância o estudo desses poluentes, bem como um entendimento de seu comportamento decorrente das interações com partículas naturais existentes em solos, sedimentos e ambientes aquáticos, destacando-se entre essas, os argilominerais, hidróxidos e óxidos hidratados de Fe, Al e Mn e as substâncias húmicas.

1.2 – Poluentes

1.2.1 – Elementos Químicos

Diversos elementos químicos são essenciais aos seres humanos e animais, podendo-se destacar aqueles conhecidos como elementos traço ou oligoelementos, e outros que possivelmente são essenciais, não sendo ainda comprovada sua necessidade de forma

concreta, sendo necessária uma investigação mais aprofundada. Dentre os primeiros, podem ser incluídos: Fe, Cu, Zn, Co, Mn, F, I, Se, Si, V, Cr (III), etc. No segundo grupo, pode-se citar: As, Br, Sn (Iyengar, 1989).

Há um outro grupo de metais não essenciais, os quais acabam gerando efeitos altamente tóxicos. Esses metais em suas formas iônicas ou combinadas são de origem geológica ou antropogênica, sendo essa última responsável pela contaminação de diversos compartimentos ambientais, afetando, conseqüentemente, os animais, peixes, plantas e finalmente o próprio homem. Os principais elementos desse grupo são: Cd, Pb, Hg, Cr (VI), As e Al; em suas formas iônicas (Goyer e Cherian, 1995), sendo os três primeiros considerados os maiores contaminantes (Iyengar, 1989). Pode-se citar a ação altamente tóxica do Hg, principalmente na forma orgânica como metil mercúrio, de grande resistência à degradação, ou na forma de vapor, como em atividades de garimpo e ainda a exposição de pessoas que trabalham com amálgamas dentários (Goyer e Cherian, 1995). O metil mercúrio apresenta como dano principal aos seres humanos e animais, efeitos no sistema nervoso central, acumulando-se no cérebro através da chegada pela corrente sanguínea e nas células dos rins e do fígado. Não há claras evidências dos compostos de Hg serem carcinogênicos, porém os compostos de metil mercúrio possuem efeitos mutagênicos. (Goyer e Cherian, 1995). Íons Pb(II) possuem efeitos tóxicos conhecidos há muito tempo, como por exemplo, pelos antigos pintores que sofriam com sua toxicidade devido aos pigmentos das tintas conterem esse elemento. O ser humano adulto contém em média 120 mg de Pb, sendo cerca de 96% contido nos ossos, podendo atingir marcas de 400 mg. Possui grande uso em acumuladores, pilhas, ligas, tanques para armazenar ácido sulfúrico, pigmentos, entre outros. Tende a acumular-se preferencialmente no fígado, rins, aorta, músculos e cérebro. Os sintomas mais agudos incluem vômitos, perda de apetite, movimentos desordenados do corpo, convulsões e estado mórbido antes da morte; e seus efeitos crônicos incluem perda de apetite, vômitos, disfunções renais, anemia, cirrose do fígado e danos cerebrais (Hathcock, 1982). Apresenta efeitos mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos aos animais e seres humanos (Merian, 1992; Goyer e Cherian, 1995). O Cd é encontrado junto com Zn, e é obtido como subproduto da purificação deste último. Algumas aplicações deste elemento são: produção de baterias Ni-Cd, ligas, soldas, banhos de deposição, células fotoelétricas, etc. Pode fazer parte da composição de alguns pesticidas para uso na agricultura, os quais acabam sendo absorvidos pelas plantas e vegetais. É acumulativo no fígado e rins. Níveis elevados de íons Cd(II) no corpo humano devido ao trabalho em indústrias ou consumo de alimentos e água, mostram como

sintomas: anemia, danos renais e osteoporose (Hathcock, 1982). Estudos mostram que há transferência de íons Cd(II) para o feto através da placenta o que pode ter efeitos teratogênicos (Goyer e Cherian, 1995). Já existem conclusões que mostram seus efeitos carcinogênicos e tendência de mutagenicidade (Merian, 1992; Goyer e Cherian, 1995).

Há normas que regulamentam a concentração permitida para descarte de efluentes contendo tais íons, contudo, muitas vezes os tratamentos convencionais não são eficazes para remoção dos íons em concentrações muito baixas, ou as normas não são respeitadas. Pode-se citar como Lei Estadual, o Decreto 8468/76 em seu artigo 18; e a Lei Federal Conama, Resolução 20 de 1986, artigo 21. Alguns exemplos de concentração máxima admissível (mg L^{-1}) para descarte de íons de metais pesados que podem ser citados são: Cd(II) = 0,2; Pb(II) = 0,5; Hg(II) = 0,01 e Cu(II) = 1,0. Esses valores são válidos para ambas as Leis citadas, Estadual ou Federal, podendo diferir para outros elementos.

1.2.2 – Pesticidas

São largamente empregados na agricultura e para muitos outros propósitos, tendo mais de 10.000 formulações comerciais. O uso desses compostos iniciou-se por volta de 1940, tornando-se rapidamente difundido por todo o mundo. Atualmente, os pesticidas estão entre os poluentes mais encontrados em tecidos humanos e animais, solos, alimentos, águas subterrâneas, rios e lagos, principalmente nos países mais avançados tecnologicamente. Apresentam dispersão muito fácil, em especial através da atmosfera e oceanos (Alloway e Ayres, 1997).

Os principais grupos que compõem a classe dos pesticidas são: ❶ inseticidas - organoclorados, organofosforados e carbamatos; ❷ herbicidas - ácidos fenoxiacéticos, toluidinas, triazinas, feniluréias, bipyridilas, glicinas, entre outros; ❸ fungicidas - compostos inorgânicos e de metais pesados, ditiocarbamatos (grupo dos não sistêmicos) e antibióticos, benzimidazóis e pirimidinas (grupo dos sistêmicos), (Alloway e Ayres, 1997) podendo-se citar ainda os acaricidas.

A maioria das formulações de pesticidas possui alta toxicidade e estabilidade ao meio ambiente por meses ou até anos, que aliado ao acúmulo pelo uso indiscriminado pode ter consequências muito prejudiciais. Apresentam elevados fatores bioacumulativos, principalmente, em organismos marinhos que ao serem ingeridos pelos peixes, e por sua vez por pássaros, podem acarretar a contaminação de outros animais superiores na cadeia alimentar. Esse processo recebe o nome de biomagnificação, e um composto que apresenta

comprovadamente esse efeito é o DDT ou dicloro-difenil-tricloro-etano, (Alloway e Ayres, 1997). Visando preservar principalmente as reservas de água potável, grandes esforços vêm sendo tomados pela União Européia e pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), no sentido de criar programas de monitoramento e estabelecer limites mais rigorosos de concentrações máximas permitidas (Dean e colaboradores, 1996). Outra medida de fundamental importância é a correta aplicação desses produtos na agricultura, colaborando para minimizar a contaminação dos solos, águas, alimentos, animais e o próprio homem.

O consumo de pesticidas no Brasil é extremamente elevado, ficando ao redor de 300 mil toneladas por ano, abrangendo os herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros; sendo que cerca de 50% desse consumo corresponde à classe dos herbicidas (Sindag, 1999). Contudo, poucos pesticidas apresentam limites de tolerância estabelecidos pela legislação, podendo-se citar o herbicida atrazina cujo nível permitido é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

1.3 – Partículas de interesse ambiental

1.3.1 – Fases Minerais

São constituídas principalmente por diversas formas de sílica e argilas, sendo que essas últimas abrangem óxidos de ferro, alumínio e manganês e silicatos em camadas ou argilominerais como caulinitas, esmectitas, vermiculitas e ilitas (Sposito, 1989; McBride, 1994).

As argilas possuem algumas propriedades de grande importância em compartimentos ambientais como solos, sedimentos e águas, podendo-se citar: ❶ hidrofilicidade - que nos solos disponibiliza água para as plantas e microrganismos; ❷ carga negativa - a qual ocasiona a associação de cátions como K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} a fim de compensar a carga, evitando o arraste por lixiviação; tal característica é importante na nutrição das plantas, ou mesmo dentro das diversas aplicações industriais das argilas; ❸ elevada área superficial - que confere alta capacidade de troca iônica (Manahan, 1991; Chagas, 1996). Essa última propriedade aliada à estrutura das argilas proporciona uma forte tendência na sorção de espécies químicas em águas. Exibem assim um importante papel no transporte e reações de resíduos biológicos, compostos químicos orgânicos, gases e outros tipos de poluentes em águas (Manahan, 1991), que aliado à comunidade bentônica exercem uma ação de acúmulo e redistribuição na fase aquática. A

troca iônica é um processo de grande importância também em sedimentos, os quais são fontes de matéria orgânica e inorgânica em rios, lagos, estuários e oceanos.

1.3.2 – Matéria orgânica natural (MON)

A matéria orgânica natural que compõe solos e sedimentos e está presente também em ambientes aquáticos, pode ser dividida em dois grandes grupos: ❶ compostos de fácil decomposição por microrganismos, como carboidratos, aminoácidos, ácidos orgânicos, ligninas, resinas, entre outros; ❷ substâncias húmicas - divididas operacionalmente em ácidos húmico e fúlvico e humina, que apresentam difícil degradação. Essa divisão está relacionada com a solubilidade aparente desses compostos. Os ácidos húmicos são solubilizados em meio alcalino, e precipitados em meio ácido; os ácidos fúlvicos permanecem solúveis em ambas condições de pH e as huminas são insolúveis em ambos os meios. O grupo das substâncias húmicas tem um papel fundamental na retenção de água e minimização do processo de lixiviação de nutrientes em solos, além de influenciar o transporte e biodisponibilidade de íons de metais pesados, herbicidas e outros poluentes orgânicos ou inorgânicos (Stevenson, 1994).

2 – OBJETIVOS

- ↗ Efetuar estudo de complexação de duas amostras de ácido húmico, com íons Cd(II) e Pb(II);
- ↗ Determinar a capacidade de adsorção de uma amostra do argilomineral vermiculita com íons Cd(II) e Pb(II), bem como verificar os efeitos causados pela presença de ácido húmico, e a variação de pH e força iônica;
- ↗ Avaliar a possibilidade de utilizar vermiculita como material alternativo no tratamento de efluentes contendo íons de metais pesados;
- ↗ Estudar o processo de adsorção e dessorção do herbicida atrazina e seus metabólitos com amostra de solo.

3 – DIVISÃO DO TRABALHO

Esse trabalho foi dividido em duas partes distintas:

Capítulo 1. Diz respeito ao processo de adsorção entre uma amostra do argilomineral vermiculita com íons Cd(II) e Pb(II), sendo avaliadas a influência da força iônica, pH e a presença de ácido húmico.

Capítulo 2. Aborda o processo de adsorção entre uma amostra de solo com o herbicida atrazina e alguns de seus metabólitos. Avaliou-se a influência de ácido húmico utilizando a amostra de solo pré-tratada com o mesmo, bem como o processo de dessorção.

4 – IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DESSE ESTUDO

Face ao atual grau de comprometimento ambiental de solos, sedimentos e águas pela ação antropogênica, torna-se de grande importância o estudo de poluentes como íons de metais pesados e herbicidas. Embora a composição de solos e sedimentos apresente grande variação, as diversas fases minerais e a matéria orgânica natural que os constituem, exibem um papel fundamental no transporte e biodisponibilidade de poluentes.

Adotou-se a vermiculita como um material protótipo, visando conhecer suas propriedades de adsorção com íons Cd(II) e Pb(II), bem como a influência ocasionada pela presença de ácido húmico, e a variação de pH e força iônica. Com o intuito de avaliar uma possível aplicação no tratamento de efluentes, esse argilomineral foi escolhido em função de sua elevada capacidade de troca catiônica e grande disponibilidade no Brasil.

O herbicida atrazina, muito utilizado no mundo, no Brasil e no Estado de São Paulo, nas mais diversas culturas, possui um considerável grau de interação com a matéria orgânica natural e com argilas. Assim, é de grande importância a avaliação de suas propriedades de adsorção e dessorção com esses materiais, bem como de seus metabólitos, por serem compostos que oferecem alto risco de contaminação às águas subterrâneas como o Aquífero Guarani, entre outros.

Capítulo 1. ADSORÇÃO DE Cd(II) E Pb(II) EM VERMICULITA

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Argilominerais

São fases minerais constituídas por partículas cristalinas muito pequenas, compostas por silicatos hidratados de alumínio e ferro, e ainda elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Podem conter materiais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, entre outros (Santos, 1989). Fisicamente os argilominerais são constituídos de grãos muito finos, cujas estruturas possuem aspectos de folhas. Tais estruturas consistem de folhas de óxido de silício, alternando com folhas de óxido de alumínio. As folhas de óxido de silício são formadas por tetraedros, onde cada átomo de silício é envolvido por quatro átomos de oxigênio em cada tetraedro. Desses quatro átomos, três são divididos com outro átomo de silício do outro tetraedro. Essa folha recebe o nome de folha tetraédrica. O óxido de alumínio está contido em uma folha octaédrica, assim chamada, pois cada átomo de alumínio está rodeado por seis átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica. A estrutura é formada de tal forma que alguns dos átomos de oxigênio estão ligados entre átomos de Al, e outros à folha tetraédrica (Manahan, 1991).

Os argilominerais e óxidos de Al, Fe e Mn, minimizam a lixiviação de nutrientes, aumentam a retenção de água e interagem com os diversos poluentes, principalmente devido às suas estruturas, e grande área superficial o que gera elevada capacidade de troca catiônica (CTC). Essas características são inerentes, em especial, aos argilominerais, cujas estruturas são constituídas por uma camada octaédrica, geralmente de alumina, entre duas camadas tetraédricas de sílica, recebendo o nome de silicatos em camadas do tipo 2:1; sendo os principais componentes desse grupo as esmectitas, vermiculitas, cloritas e ilitas. No caso da existência de uma camada de sílica e outra de alumina, o material é denominado de silicato em camadas do tipo 1:1, tendo a caulinita e a haloisita como os mais relevantes (McBride, 1994). Cada conjunto de uma camada de sílica e uma de alumina (1:1), ou de duas camadas de sílica e uma de alumina (2:1), recebe o nome de meia cela unitária, sendo separado de outra meia cela, de modo a haver um espaçamento entre ambas. A soma da distância entre as duas meias celas e a distância ocupada por uma meia cela recebe o nome de espaçamento basal, sendo este de grande importância na caracterização e diferenciação de argilominerais (Sposito, 1989; McBride, 1994). Os

argilominerais do tipo 1:1 quase não apresentam carga nas camadas, não possuem tendência de separação das superfícies das mesmas e têm pequena área superficial, levando a baixos valores de CTC. Ao contrário, o grupo do tipo 2:1 mostra elevada carga nas camadas devido à deficiência de cátions coordenados na camada octaédrica, apresentando substituição isomórfica, ou seja, a troca de um íon da estrutura por outro de carga igual ou diferente, sem alterar a estrutura, o que pode induzir a formação de cargas negativas. Tais cargas são balanceadas por cátions, geralmente hidratados, os quais residem entre as camadas que separam as meias celas (McBride, 1994). A Figura 1.1 ilustra a estrutura dos argilominerais do tipo 2:1. Essas características dos argilominerais do tipo 2:1, aliadas à elevada área superficial que podem atingir valores da ordem de $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Stevenson, 1994), propiciam atrativos valores de CTC, sendo alvo de investigação de muitos pesquisadores, (Das e Bandyopadhyay, 1991; Das e Bandyopadhyay, 1992; Altin e colaboradores, 1998; Barbier e colaboradores, 2000; Undabeytia e colaboradores, 2002).

Figura 1.1 – Esquema da estrutura dos argilominerais do tipo 2:1 (Mc Bride, 1994)

1.1.1 - Área superficial e Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

De acordo com a literatura (Manahan, 1991; Chagas, 1996), a fração de solos e sedimentos considerada como argila é aquela de partículas com dimensão inferior a 2 μm , o que confere uma grande área superficial. Portanto, uma das características importantes desse material é a medida da área superficial por unidade de massa. Entre os procedimentos mais empregados para tal determinação, pode-se citar a teoria de multicamadas de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que utiliza a adsorção de gases não polares em sólidos não porosos (Newman, 1987; Schulthess e Huang, 1990; Chlou e Rutherford, 1993). Outras técnicas são abordadas na literatura, visando a determinação da área superficial total, utilizando compostos polares, que envolvem e penetram nas regiões entre as camadas dos argilominerais. Entre os métodos utilizados, pode-se citar o uso do etileno glicol, glicerol e o éter monoetílico do etileno glicol (Newman, 1987), sendo que este último tem apresentado um bom grau de aceitação (Heilman e colaboradores, 1965; Carter e colaboradores, 1965; Cihacek e Bremner, 1979; Schulthess e Huang, 1990).

Em função da grande área superficial dos argilominerais, estes apresentam a propriedade de retenção de íons na superfície e entre as camadas de suas estruturas cristalinas (Santos, 1989; Chui, 1998). Devido à carga negativa presente nos colóides, a troca iônica que ocorre nos solos e sedimentos, envolve em maior parte os cátions, podendo os mesmos ser inorgânicos ou orgânicos. Esse processo recebe o nome de capacidade de troca catiônica (Hesse, 1971; Santos, 1989; Schulthess e Huang, 1990; Alloway, 1997). A CTC é medida basicamente, através da saturação do solo com um cátion conveniente, como NH_4^+ , Na^+ , Ba^{2+} , entre outros, retirando-se o excesso, e determinando-se a quantidade retida (Hesse, 1971).

1.1.2 - Adsorção de íons metálicos

A CTC das argilas representa um atrativo campo de pesquisa, direcionado para adsorção de íons metálicos como Pb(II) , Cd(II) , Hg(II) , Cu(II) , Zn(II) , etc. Esse aspecto é relevante, não somente para compreensão do comportamento destes nos diferentes compartimentos ambientais, mas também visa uma possível aplicação para tratamento de resíduos poluentes.

Os argilominerais cujas estruturas cristalinas são do tipo 1:1 como caulinita, possuem capacidades de adsorção bastante inferiores às do tipo 2:1 como montmorilonita e vermiculita. O tipo 1:1 apresenta a troca iônica limitada à superfície externa, ao passo que as argilas tipo 2:1 possuem reações de troca, não somente superficiais, como também entre as camadas de silicatos, o que favorece uma capacidade de adsorção catiônica mais acentuada (Chui, 1998).

Em função da relevância do assunto, diversos estudos envolvendo a interação de íons metálicos com argilas têm sido efetuados. Obukhovskaya (1982) determinou a adsorção de íons Hg(II) em hidróxido de ferro e nos argilominerais montmorilonita, vermiculita-clorita e caulinita. Esse autor observou a seguinte ordem de capacidade de adsorção: montmorilonita > vermiculita-clorita > caulinita, e verificou que as melhores condições de adsorção ocorreram em pH igual ou superior a 6. O hidróxido de ferro adsorveu 96% do Hg(II) em um intervalo de pH de 5 a 8. Raymahashay (1987) mostra uma revisão relacionada à adsorção de poluentes em montmorilonita, onde é citada a grande capacidade de adsorção de cátions por esse argilomineral, decorrente da natureza dibásica do mesmo e uma melhor remoção catiônica do que aniônica. Schulthess e Huang (1990) estudaram a adsorção de íons como Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em silicato amorfo, zeólita mordenita, e os argilominerais caulinita e montmorilonita, sendo que essa última conseguiu remover praticamente todos os metais, em especial em pH acima de 8. Os autores confrontaram as curvas de adsorção com as curvas de remoção devida a precipitação dos metais como hidróxidos, evidenciando a grande importância desses minerais no processo de adsorção, em especial a montmorilonita. Das e Bandyopadhyay (1991) utilizaram o argilomineral vermiculita para estudar a remoção de íons Pb(II), e concluíram que o valor máximo de remoção devido ao argilomineral é em pH 6, e que o aumento da força iônica diminui a adsorção dos íons. Os mesmos autores em outro estudo de 1992, mostram a remoção de íons Cu(II) utilizando vermiculita, e constataram que a adsorção aumenta com a elevação do pH. Em uma coluna de vermiculita foi verificada maior eficiência de remoção de Cu(II) em água destilada do que em água de torneira. Um aspecto atrativo é a possibilidade de regeneração da coluna com ácido e sua reutilização. van Bladel e colaboradores (1993) estudaram a adsorção dos íons Cd(II) e Zn(II) frente às frações < 2 µm de bentonita, montmorilonita, illita e vermiculita, concluindo haver uma maior adsorção de Zn(II) frente à Cd(II), exceto para montmorilonita. Alberga e colaboradores (1994) investigaram o processo de adsorção de íons Cd(II) em caulinita, sendo verificado que a adsorção desse íon é descrita como uma combinação de troca iônica

e complexação superficial, sendo este último atribuído ao grupo AlOH . Morley e Gadd (1995) estudaram a remoção de Cu(II) , Zn(II) e Cd(II) , utilizando montmorilonita, caulinita e biomassa de fungos de solo, sendo verificado um aumento na adsorção com a elevação do pH, e o valor máximo de adsorção foi $\text{pH} = 6,5$ (Cd e Zn) e $5,0$ (Cu). Os autores verificaram uma diminuição na capacidade de adsorção dos materiais modificados com a biomassa. Shinzato (1995) efetuou um estudo de retenção dos íons Cu(II) , Pb(II) e Ni(II) em amostra de vermiculita da mina de Massapé (Paulistana-PI), verificando boa eficiência na remoção desses íons pela vermiculita saturada com H_3O^+ e com Mg(II) . Foi verificado ser possível recuperar o adsorvente com EDTA. Weiss e colaboradores (1998) estudaram a troca iônica dos íons Cd(II) e Zn(II) com montmorilonita sódica, sendo observados valores muito próximos de adsorção, $0,440$ e $0,419 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cd(II) e Zn(II) , respectivamente. Chui (1998) estudou o processo de interação de diversos íons de metais pesados com vermiculita da mina de Massapé (Paulistana-PI), verificando boa eficiência no tratamento de efluente de laboratório, atendendo aos níveis máximos permitidos para o despejo nas redes de esgotos municipais. A recuperação dos cátions após uso da vermiculita foi da ordem de 95 a 110% . García-Sánchez e colaboradores (1999) determinaram a capacidade de adsorção dos minerais sepiolita, paligorquita, bentonita, limonita, goetita e zeólita frente aos íons Cu(II) , Cd(II) e Zn(II) , visando remediação de solo contaminado. Os autores concluíram que a capacidade de adsorção dos adsorventes não é suficiente para conter a contaminação, sendo que a maior capacidade de adsorção observada (mg g^{-1}) foi para a sepiolita – $\text{Cd(II)} = 8,3$; $\text{Cu(II)} = 6,9$ e $\text{Zn(II)} = 5,7$. Barbier e colaboradores (2000) investigaram o processo de interação de três amostras de montmorilonita com íons Cd(II) e Pb(II) em função do pH em três concentrações, sendo verificado um aumento no processo de adsorção para valores mais elevados de pH, e maior para íons Pb(II) independente do pH e da amostra. Undabeytia e colaboradores (2002) estudaram a interação de íons Cu(II) com montmorilonita, na presença de NaClO_4 , sendo constatado que o aumento da força iônica não teve efeito no processo de adsorção, o que sugere que Cu(II) é adsorvido nos sítios como complexos de esfera de coordenação interna, havendo uma grande afinidade de íons Cu(II) por esses sítios. Utilizando NaCl como eletrólito, a quantidade de íons Cu(II) adsorvida é reduzida, devido à formação da espécie CuCl^+ . Wang e Xing (2002) estudaram o processo de adsorção e dessorção de íons Cd(II) em goetita pré-tratada com ânions fosfato. Comparativamente ao material sem tratamento, houve redução no valor de pH inicial do processo de adsorção, propiciando uma maior capacidade, além de aceleração no processo. Conforme os autores, o fosfato bloqueia os

poros da superfície da goetita, causando uma cinética de adsorção mais rápida e ao mesmo tempo uma elevada % de adsorção.

1.1.3 – Algumas aplicações dos argilominerais

Todas as características citadas fazem dos argilominerais excelentes materiais para aplicações das mais variadas possíveis, principalmente, na construção civil e agricultura. Entre elas pode-se citar: na indústria cerâmica para produção de pisos, azulejos, pias e materiais refratários; fabricação de catalisadores; isolantes térmicos e acústicos; forros e divisórias; uso como carga na indústria de tintas; plantio de sementes; produção de mudas de diversas culturas, etc.

Outro aspecto de grande importância dos argilominerais que está ligado a CTC, é a propriedade de imobilizar poluentes ou compostos altamente tóxicos, não apenas em solos ou ambientes aquáticos, como também dentro do corpo de animais e do próprio homem. Uma enorme variedade de animais da Amazônia como macacos, sagüis, araras e outros pássaros, ingerem de forma instintiva, quantidades significativas de argilas diariamente, o que os torna imunes aos efeitos de compostos altamente tóxicos, contidos em muitas sementes que servem de alimentos. Tais compostos são adsorvidos pelas argilas antes da absorção pelo intestino e naturalmente excretados. Os argilominerais possuem outras diversas aplicações voltadas para a saúde humana, como protetores gastrointestinais, laxantes, antidiarréicos, protetores dermatológicos, princípios ativos em cosméticos e excipientes (Carretero, 2002).

1.2 – Aspectos gerais sobre substâncias húmicas e interação com íons metálicos

São compostos existentes em solos, sedimentos e águas, sendo gerados de forma natural pela degradação química e biológica de folhas, raízes e animais, e pela atividade metabólica de microrganismos. Apresentam estruturas poliméricas de elevada massa molar e não possuem características físico-químicas bem definidas em função de sua origem natural.

As substâncias húmicas possuem algumas propriedades que as tornam de grande importância ao meio ambiente, podendo-se citar como principais: **❶** - capacidade tamponante – representam de 20 a 70% do total em muitos solos (Stevenson, 1994), sendo este um dos principais fatores que governam suas propriedades ácido-base (Masini, 1993;

Masini, 1994); ❷ - adsorção de herbicidas - que pode ser aprisionamento físico na estrutura, ligações fortes de natureza covalente e interações fracas de natureza eletrostática (Stevenson, 1994); ❸ - interação com íons metálicos (Buffle, 1988; Pinheiro e colaboradores, 1994; Abate e Masini, 1999, van den Hoop e colaboradores, 2002), ocasionada pela heterogeneidade química, sendo que principalmente os grupos carboxílicos, fenólicos e amínicos, constituintes da matéria húmica, participam no processo de complexação; ❹ - adsorção sobre partículas coloidais, como argilominerais e óxidos de Fe, Al e Mn, o que ocasiona modificações nas capacidades de complexação e ou adsorção, imobilizando íons metálicos ou moléculas orgânicas (Buffle, 1988; Schlautman e Morgan, 1994; Liu e Gonzalez, 1999; Oste e colaboradores, 2002). Além disso, apresentam outros aspectos de grande valia para os solos na agricultura, como disponibilidade de nutrientes, efeitos nas condições físicas do solo, aquecimento e minimização da erosão (Stevenson, 1994).

Uma das propriedades de maior interesse em relação às substâncias húmicas são os processos de interação com íons de metais pesados, o que tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores ao redor do mundo. Essas características são decorrentes do elevado teor de grupos funcionais contendo oxigênio, podendo-se citar como principais os grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxila e carbonilas (Stevenson, 1994).

De certa forma as ligações entre a matéria orgânica e íons metálicos podem ser vistas como um processo de troca iônica entre o íon M^{n+} e os prótons H^+ oriundos de grupos funcionais L , conforme a equação 1.1:

Contudo, as ligações são geralmente representadas por complexos de coordenação, formando fortes ligações covalentes ou iônicas, podendo essa interação ser considerada como adsorção química (Mc Bride, 1994). Fatores como eletronegatividade, relação carga/raio iônico (Z/r) e tendência de formar espécies hidroxiladas como $[Cu(OH)]^+$ e $[Pb(OH)]^+$, aumentam significativamente a afinidade de íons metálicos e grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas. Íons como Cu(II), Ni(II), Pb(II) de alta eletronegatividade formam complexos facilmente com a matéria orgânica, assim como íons trivalentes como Al(III), Fe(III) e Cr(III), que apresentam maior relação Z/r . Alguns outros fatores que devem ser considerados são: ❶ a natureza química dos ligantes orgânicos; ❷ o pH do meio; ❸ força iônica (Mc Bride, 1994).

Para avaliar a intensidade da ligação entre um íon e um dado ligante orgânico, utiliza-se normalmente a constante de estabilidade termodinâmica - K . No caso das substâncias húmicas, não é possível determinar a K , devido à enorme variedade de grupos funcionais existentes nas macromoléculas, além da dificuldade de determinar a massa molar. Assume-se a determinação de uma constante média de estabilidade condicional, conforme será visto adiante.

1.3 – Considerações gerais quanto à interação entre argilominerais e substâncias húmicas

É de se esperar que no complexo sistema coloidal natural compreendendo os argilominerais, outras fases minerais e a matéria orgânica natural, em particular as substâncias húmicas, haja interações entre os mesmos, propiciando a formação de espécies mistas. Assim, as fases orgânica e mineral não se apresentam separadas, e a matéria orgânica, recobre as fases minerais em um processo de interação dependente da constituição do solo, sedimento ou da água, e de fatores como pH e força iônica.

Partículas coloidais como argilominerais e óxidos hidratados de Fe, Al e Mn, se apresentam ligados aos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) e as huminas. Todavia, é incerto em que proporção esse fenômeno de cobertura das partículas inorgânicas ocorre, sendo função do teor de matéria orgânica, tipo e quantidade de argila (Stevenson, 1994).

Alguns caminhos pelos quais a matéria orgânica natural pode ser retida em um solo são: ❶ como polímeros insolúveis de AH ou AF; ❷ como complexos poliméricos de AH e AF, ligados por cátions divalentes ou trivalentes como Ca(II) , Fe(III) e Al(III) ; ❸ como substâncias envoltas nas superfícies de argilominerais; ❹ adsorção entre as camadas de argilominerais. Os principais mecanismos que regem a interação entre argilas e substâncias húmicas são mostrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Ligações possíveis entre substâncias húmicas e minerais (Stevenson, 1994)

Tipo de Ligação	Exemplo
Eletrostática	$\text{Argila}]\text{-OH}_2^+ \dots ^-\text{OOC-R}; \text{Argila}]\text{-}^+ \text{H}_3\text{N-R}; \text{Argila}]\text{-}^+ \text{M}^+ \dots ^-\text{OOC-R}$
Ligação de hidrogênio	$\text{Argila}]\text{-OH} \dots \text{O=R}; \text{Argila}]\text{-}^+ \text{M}^+ \text{OH}_2 \dots \text{O=R}$
Troca de ligante	$\text{Argila}]\text{-OH} + \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HO} \end{array} \rightarrow \text{Argila}] \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Ligações físicas (dipolo permanente e dipolo)	$\begin{array}{c} \text{Substância húmica} \\ \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} \\ \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} \\ \text{Argila} \end{array}$
Ligações hidrofóbicas	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Substância húmica} \\ \text{Argila} \end{array}$

A distinção de quais mecanismos predomina é muito difícil, sendo provável a ocorrência simultânea dos mesmos, devido às propriedades químicas heterogêneas das substâncias húmicas (Murphy e Zachara, 1995). Os processos de adsorção são afetados pelo tipo de argila, a área superficial, e a capacidade de troca catiônica; além de condições ambientais como pH e força iônica. De acordo com Buffle (1988): ❶ o teor de água na região interlamelar da montmorilonita é mantido após processo de adsorção de AH, sugerindo que o mesmo não se encontra entre as camadas; ❷ a adsorção externa de AH, conduz a eliminação da água de hidratação da argila, assim os menores poros estão ocupados pelas moléculas de AH, causando redução na área específica; ❸ para maiores conteúdos de AH adsorvido, observa-se um aumento no teor de água, bem como uma diminuição no volume dos poros maiores, tornando os mesmos parcialmente bloqueados. O processo de adsorção dos AH é mais intenso em comparação com os AF, devido às diferenças nos volumes molares e conteúdo de grupos carboxílicos; assim águas subterrâneas apresentam maiores níveis de carbono orgânico dissolvido, originário de AF, ao passo que a fase sólida é rica em AH (Murphy e Zachara, 1995). Estudos de adsorção de AH e AF em amostras de óxido de alumínio, caulinita, óxido de silício, mordenita e montmorilonita, foram efetuados por Schulthess e Huang (1991), sendo verificado intenso processo de adsorção de ambos compostos orgânicos com óxido de alumínio e caulinita, e

fraca adsorção nos sítios de silício do óxido de silício, mordenita e montmorilonita. Kretzschmar e colaboradores (1997) efetuaram um estudo de caracterização do comportamento da adsorção de um AH, proveniente de solo, em amostra de caulinita sódica em função do pH e força iônica; verificaram os efeitos na carga superficial e estabilidade coloidal da caulinita em suspensões aquosas diluídas. Os autores constataram um aumento na capacidade de adsorção com a diminuição de pH e elevação da força iônica. Marshall e colaboradores (1998) conduziram um estudo comparativo para avaliar o processo de adsorção de duas amostras de AH, sendo uma da Aldrich e outra extraída de sedimento de rio. A fase adsorvente utilizada foi o mesmo sedimento, porém, previamente tratado para retirada da matéria orgânica. As isotermas de adsorção para o AH da Aldrich se ajustaram bem ao modelo de Freundlich, ao passo que para a outra amostra foi observado comportamento linear. De acordo com os autores, ambos AH não apresentaram completa dessorção, sugerindo interação química entre os grupos funcionais dos AH e as superfícies minerais. Estudos de fracionamento de solo, mostram que as frações de menor granulometria (< 20 µm), apresentam grande retenção de matéria orgânica, bem como altos valores de capacidade de troca catiônica, portanto, solos ricos nessas frações são mais férteis (Caravaca e colaboradores, 1999). Jelinek e colaboradores (1999) mostram a influência do pH no processo de adsorção de diferentes amostras de ácido húmico em vermiculita, onde foi verificado que em pH ao redor de 4 algumas amostras chegam a adsorver em torno de 90%, ao passo que em pH 7 são atingidos níveis próximos a 10%. Zhuang e Yu (2002) avaliaram os efeitos causados pela interação entre os óxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica sobre caulinita, montmorilonita e ilita. Os resultados obtidos indicaram que a matéria orgânica causa uma redução na área superficial dos argilominerais, e um significativo aumento nas cargas superficiais negativas. De acordo com Murphy e Zachara (1995), um mecanismo provável do processo de adsorção ocorre em três etapas:

Onde: SOH representa o grupo hidroxila na superfície e Hu-COO^- o grupo carboxila da molécula de AH.

O primeiro passo é a protonação da hidroxila na superfície do mineral (eq. 1.2), seguido da formação de um complexo superficial entre o grupo COOH do AH e a hidroxila protonada, (eq. 1.3). A troca do ligante OH_2 por Hu-COO^- , ocorre na etapa final (eq. 1.4).

1.4 – Interação argilominerais-substâncias húmicas e íons metálicos

Considerando-se os processos de adsorção e ou complexação das argilas e substâncias húmicas isoladamente, em ambos os casos ocorre um aumento na capacidade de interação com íons metálicos devido à elevação do pH e diminuição da força iônica. Contudo, é observada uma diminuição no processo adsorptivo das substâncias húmicas sobre os argilominerais para valores de pH mais elevados. As moléculas de substâncias húmicas adsorvidas nas superfícies de um dado argilomineral podem causar um aumento significativo na capacidade de interação com íons metálicos, pois a matéria húmica contribuiria com sítios adicionais expostos na superfície do mineral (Murphy e Zachara, 1995). Além disso, a capacidade de interação de matéria húmica com íons metálicos é superior quando comparada às argilas. Todavia, pode haver um fenômeno de agregação entre as partículas de argila na presença das substâncias húmicas, diminuindo a área específica, causando uma redução na capacidade de adsorção de íons metálicos. A Figura 1.2 mostra um exemplo de interação entre um argilomineral e ácido húmico, onde os íons metálicos – M atuam como pontes de ligação entre as fases mineral e orgânica.

Figura 1.2 – Estrutura da ligação entre ácido húmico e um argilomineral através de íons metálicos - M (Stevenson, 1994).

Du e colaboradores (1999), estudaram o processo de adsorção de AF em ilita, verificando uma diminuição na capacidade de sorção com a elevação do pH. Os autores constataram que o AF causa uma inibição na retenção de íons Cu(II) pelas superfícies da ilita devido à formação de complexos solúveis Cu-AF. Jelinek e colaboradores (1999) estudaram o efeito causado no processo de adsorção de Pb(II) por vermiculita na ausência e presença de AH ou AF, sendo verificado que o AF diminui a % de adsorção de Pb(II), ao passo que na presença de AH ocorre um aumento significativo na % de adsorção de Pb(II). De acordo com os autores, esse efeito é resultado da adsorção pouco significativa do AF sobre a vermiculita, ao contrário do AH. A adsorção das substâncias húmicas ocorre nas superfícies das argilas, causando alteração nas propriedades superficiais das mesmas, embora sob condições ambientais de pH, as argilas e as substâncias húmicas estejam carregadas negativamente (Liu e Gonzalez, 1999). Esses últimos autores efetuaram um estudo dos processos de adsorção e dessorção em um sistema constituído de montmorilonita sódica e ácido húmico na presença de íons Cu(II), Pb(II) ou Cd(II). Foi verificado que a quantidade de AH adsorvido diminui com a elevação do pH, em força iônica constante; e que a presença de íons de metais bivalentes causa um pequeno aumento na adsorção de AH. O aumento da força iônica em pH 6,5 causa um ganho no processo de adsorção de íons Pb(II), ao passo em que valores menores de pH foi observado que o aumento da força iônica resulta em uma diminuição no processo adsorptivo para o mesmo cátion. É proposto pelos autores que o mecanismo de adsorção para esse sistema é o funcionamento desses íons como ponte de ligação entre AH e montmorilonita. Arias e colaboradores (2002) efetuaram um estudo de adsorção de íons Cu(II) e Cd(II) em caolín na ausência e presença de ácido húmico, sendo verificado grande aumento na capacidade de adsorção dos íons na presença de ácido húmico. Outro aspecto relevante apontado pelos autores, é que no estudo conduzido com ambos íons juntos, Cd(II) praticamente não influencia o processo para Cu(II), ao passo que a presença de Cu(II) diminui muito o efeito de adsorção para Cd(II). Schmitt e colaboradores (2002) determinaram a influência da matéria orgânica natural (MON) na adsorção de Al(III), Fe(III), Zn(II) e Pb(II) em argilominerais em pH 5 e 7, sendo constatado que os cátions trivalentes estudados sofreram grande influência devida à presença da MON, ao passo que os demais mostraram pequena modificação no processo de adsorção.

A literatura apresenta diversos estudos de distribuição de metais pesados em solos e sedimentos, bem como em quais frações granulométricas os mesmos se encontram presentes. Qian e colaboradores (1996) estudaram a disponibilidade de íons de metais

pesados para plantas, empregando métodos de extração em cinco frações de solo com diferentes distribuições granulométricas. Foi verificado grande retenção de íons Ni(II), Cu(II) e Pb(II) na fração 50-125 μm ; íons Co(II), mostraram maior retenção na fração de 125-500 μm . A fração de argilas ($< 2 \mu\text{m}$), apresentou grande retenção de íons Co(II) e Pb(II), sendo juntamente com a fração entre 50 e 125 μm , responsáveis pela disponibilidade da maior parte desses metais na amostra de solo estudada. Bevilacqua (1996) efetuou um estudo de caracterização de amostras de sedimento do Rio Tietê. Foram determinados elevados níveis de metais pesados na região de Pirapora indicando que essa região é uma fonte de contaminação de íons de metais pesados potencialmente biodisponíveis como Cu, Pb, Cd e Ni; ao contrário da região de Barra Bonita onde os resultados sugerem não haver contaminação. O método de extração sequencial empregado indicou que os íons de metais pesados estão ligados preferencialmente às frações facilmente e moderadamente redutíveis; sulfetos e matéria orgânica. Hooda e Alloway (1998) efetuaram um estudo da capacidade de adsorção de íons Pb(II) e Cd(II) em diversas amostras de solos, bem como as mesmas amostras previamente tratadas com lodo de esgoto, visando uma possível aplicação para disposição de resíduos. Foi verificado que solos argilosos ricos em matéria orgânica e CaCO_3 , apresentavam maior capacidade de retenção de ambos os íons. O enriquecimento das amostras de solo com lodo de esgoto; aumentou significativamente o processo de adsorção. Sodré e colaboradores (2001) aplicaram os modelos físico-químicos de Langmuir, Freundlich e Temkin em um estudo de adsorção de íons Cu(II) em solos argilosos, constatando considerável aumento na retenção desse íon, para tais solos. Um estudo visando avaliar a influência de ligantes naturais presentes em águas subterrâneas no processo de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) em goetita foi efetuado por Buerge-Weirich e colaboradores (2002), sob condições próximas das ambientais. Foi utilizado um modelo compreendendo um ligante forte em pequena concentração e um ligante fraco em elevada concentração. A adsorção dos três íons foi adequadamente descrita considerando complexação superficial e em solução pelos ligantes orgânicos naturais. O efeito mais pronunciado de complexação foi observado com o ligante mais forte, e a presença de outros cátions e ânions teve pouca influência. Íons Cu(II) e Ni(II) mostraram competição pelo ligante mais forte. da Silva e colaboradores (2002) determinaram as concentrações e possíveis associações químicas de diversos íons de metais pesados em sedimentos do sistema de rios Tietê-Pinheiros através de extração sequencial. Para amostras oriundas da região metropolitana de São Paulo, foi constatado

que os metais encontram-se associados em larga escala com formas bastante reativas como sulfetos e carbonatos ou adsorvidos em frações como oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Para amostras da região de Barra Bonita (270 km de São Paulo), os metais pesados encontram-se combinados com as partículas mais finas as quais atuam como transportadores de outras fontes de poluição.

1.5 – Formas para estudar os processos de complexação e adsorção

Para avaliar os processos de complexação e ou adsorção, um passo inicial é saber se o equilíbrio é atingido rápido ou lentamente. Em estudos envolvendo ligantes naturais como as substâncias húmicas, o equilíbrio do sistema é atingido rapidamente sendo possível utilizar uma titulação convencional para avaliar o efeito de complexação, quando se utilizam técnicas que não requerem separação das frações complexada e livre como potenciometria e voltametria (Buffle, 1988). Contudo para empregar técnicas como espectrometria de absorção atômica ou de emissão atômica, é necessária a separação das fases, já que esses sistemas de detecção não diferenciam as frações, determinando a concentração total. Para tal, após o tempo de reação, pode-se utilizar técnicas baseadas em separação como: ❶ cromatografia em fase líquida (Buffle, 1988; Petrovic e Dewald, 1998); ❷ ultrafiltração (Burba e colaboradores, 1998; Sargentini Jr. e colaboradores, 2001); ❸ ultracentrifugação (Buffle, 1988); ❹ diálise (Buffle, 1988). No caso de estudos onde a fase adsorvente é solo ou partículas sólidas como óxidos, argilas, argilominerais, entre outras, dificilmente o sistema entra em equilíbrio rápido, pois além da interação superficial, ocorre o efeito de adsorção dos íons nos microporos dos materiais. Em tais casos é adotada a técnica de batelada, onde uma massa do adsorvente é colocada em contato com a solução de interesse e mantida sob agitação o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. A fase sobrenadante é então separada geralmente por centrifugação e a concentração remanescente é determinada na fase sobrenadante por uma técnica analítica apropriada.

Parâmetros como pH e força iônica influenciam bastante o efeito da complexação ou de adsorção necessitando de ajustes prévios nos valores desejados, sendo que para o ajuste de pH na maioria dos casos se utiliza uma solução tampão, devendo-se, contudo, verificar se a mesma não influencia os resultados obtidos, já que a maioria das soluções tampão tende a complexar íons metálicos.

1.6 - Técnicas analíticas para avaliar estudos de complexação e adsorção

Diversas técnicas analíticas podem ser empregadas visando atender aos estudos de complexação e ou adsorção. Na maior parte dos casos é adotada a técnica de espectrometria de absorção atômica (Schulthess e Huang, 1990; Das e Bandyopadhyay, 1992; Liu e Gonzalez, 1999; Arias e colaboradores, 2002), ou emissão atômica (Undabeytia e colaboradores, 2002; Schmitt e colaboradores, 2002) face à praticidade e rapidez proporcionadas. Tais técnicas são facilmente aplicáveis a sistemas onde a fase sólida é separada do sobrenadante por um processo simples de centrifugação ou filtração. Todavia, em casos onde o estudo é conduzido com substâncias húmicas, a implementação do passo de separação conforme mencionado anteriormente, pode ser muito demorada além de ser mais uma fonte de erros. Essa limitação tem ocasionado um crescente emprego de técnicas eletroquímicas como potenciometria utilizando eletrodo íon-seletivo (Bernhard e colaboradores, 1987; Morley e colaboradores, 1995; Abate e Masini, 1999; Christl e colaboradores, 2001; Oste e colaboradores, 2002) e voltametria que usualmente emprega eletrodo de gota ou filme de Hg (Florence, 1986; Buffle, 1988; Alberga e colaboradores, 1994; Pinheiro e colaboradores, 1994; 1996 e 1998; van den Hoop e colaboradores, 2002). Os dois subitens seguintes enfatizam as técnicas potenciométricas e voltamétricas.

1.6.1 – Potenciometria

Apresenta uma grande vantagem sobre qualquer outra técnica analítica, que é a possibilidade de determinar a atividade de um íon M^{n+} , sem influenciar aos equilíbrios químicos em solução. Essa técnica utiliza um eletrodo indicador, que pode ser um eletrodo íon-seletivo de membrana sólida ou do metal amalgamado em Hg; um eletrodo de referência de Ag/AgCl ou calomelano saturado; e um potenciômetro de elevada sensibilidade. Pode-se verificar que é uma técnica de custo bastante reduzido, o que a torna ainda mais atrativa.

O princípio da medida da atividade dos íons em solução segue a equação de Nernst:

$$E = E^0 + S \log aM^{n+} \quad (1.5)$$

Onde: E é o potencial medido frente ao eletrodo de referência; E^0 é o potencial padrão do par redox M^{n+}/M^0 ; aM^{n+} é a atividade do íon metálico M^{n+} e S é uma constante que a 25°C assume o valor de $0,05916/n$, onde n é o número de elétrons envolvidos no equilíbrio

redox. Sob condições de temperatura, pH e força iônica constante, o potencial da cela potenciométrica pode ser escrito como:

$$E = E^{\circ'} + S \log[M^{n+}] \quad (1.6)$$

Onde: $E^{\circ'}$ é o termo de potencial que engloba o potencial padrão de redução do par M^{n+}/M , o potencial do eletrodo de referência, o potencial de junção líquida e o coeficiente de atividade do íon M^{n+} . Em condições experimentais controladas de pH, força iônica e temperatura e utilizando as concentrações e as medidas de E , constrói-se uma curva analítica e determina-se os parâmetros $E^{\circ'}$ e S , que serão empregados para determinar os valores de $[M^{n+}]$ das amostras. No caso da utilização de eletrodo indicador de amálgama do metal de interesse ao invés de eletrodo íon-seletivo, um cuidado adicional que se deve tomar é a completa remoção de O_2 do sistema, para manter a atividade do metal M constante no amálgama ($a_{M(Hg)}$), além dos cuidados que devem ser tomados durante o preparo do amálgama em função do O_2 (Abate e Masini, 1999). Em contrapartida, a facilidade de renovar a gota de Hg contendo o metal de interesse, evita a possibilidade de adsorção de matéria orgânica, bem como efeitos de “memória” que ocorrem em eletrodos íon-seletivo de membrana sólida (Bernhard e colaboradores, 1987).

1.6.2 – Voltametria

A voltametria abrange um grupo de técnicas eletroanalíticas, onde as informações sobre o analito são obtidas através da interpretação dos sinais de corrente (i) resultantes da aplicação de potencial (E) a um dado sistema. Obtém-se como resposta um voltamograma do sinal de corrente em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. As técnicas voltamétricas mais largamente utilizadas são: ❶ polarografia de pulso diferencial, ❷ voltametria de onda quadrada ❸ polarografia de varredura linear ❹ voltametria cíclica. Essa última é uma ferramenta de grande utilidade em estudos de mecanismo de oxidação e redução, tendo uma menor aplicação em análises quantitativas. A polarografia é uma técnica voltamétrica que emprega um eletrodo gotejante de Hg como eletrodo de trabalho (Skoog e colaboradores, 1997).

Para conduzir uma análise voltamétrica é necessário um potenciostato para aplicação do potencial, um eletrodo de trabalho que pode ser de Hg, Pt ou carbono vítreo; um eletrodo de referência, usualmente de Ag/AgCl ou calomelano e um eletrodo auxiliar de Pt. O analito é colocado na presença de eletrólito suporte não eletroativo para propiciar um meio condutor e geralmente em solução tampão. O oxigênio é o maior interferente nas

análises voltamétricas sendo necessário removê-lo completamente do meio. Duas reações ocorrem caso haja O_2 presente:

A primeira resulta da redução do oxigênio a peróxido (1.7) e a segunda devido à redução do peróxido a água (1.8) (Skoog e colaboradores, 1997). Um outro fator que pode gerar erros é trabalhar em valor muito baixo de pH, o que promoveria a oxidação química do metal reduzido na superfície do eletrodo, diminuindo o sinal de corrente decorrente da oxidação do metal no passo anódico.

Ao contrário da potenciometria, os sinais gerados pela aplicação de técnicas voltamétricas, permitem não apenas a determinação da concentração de íon livre $[M^{n+}]$, como também das espécies complexadas. Portanto as informações geradas pelas técnicas voltamétricas são de difícil interpretação, onde o sinal gerado corresponde às espécies lábeis presentes no meio e não apenas ao íon livre. Essa fração lábil pode ser definida como sendo a soma de concentrações de íon metálico livre e íon metálico que pode dissociar na dupla camada dos complexos formados ou das partículas coloidais, e, portanto pode sofrer redução na superfície do eletrodo de trabalho onde um valor de potencial conveniente está sendo aplicado. À espécie não eletroativa do mesmo íon metálico em estudo é atribuído o nome de íon não reativo ou fração inerte (Florence, 1986). Contudo, esses critérios de labilidade e inércia devem ser avaliados com cautela, pois parâmetros eletroquímicos como potencial de deposição, agitação do meio, diâmetro da gota de Hg, frequência do pulso, pH, temperatura e composição do sistema tamponante podem ser determinantes na % de fração lábil e inerte para um dado sistema em estudo. Partículas coloidais de Fe_2O_3 , MnO_2 e ácido húmico contendo íons de metais pesados adsorvidos, podem ser tratados como um tipo de complexo contribuindo de forma significativa para as medidas da fração lábil (Florence, 1986).

1.6.2.1 – Voltametria de redissolução anódica (ASV)

Das técnicas eletroanalíticas disponíveis, certamente ASV é a de maior aplicação para determinação de íons de metais pesados, podendo-se quantificar os íons $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$ e $Zn(II)$ simultaneamente, e outros íons de forma indireta. Usualmente é utilizado um eletrodo de gota pendente de Hg como eletrodo de trabalho, podendo ser empregado

eletrodo de filme de Hg formado sobre fibra de carbono, pasta de carbono, carbono vítreo, Pt ou Au (Wang, 1985; Florence, 1986; Buffle, 1988).

O processo para determinação da concentração dos íons metálicos eletroativos por ASV consiste em aplicar um valor de potencial negativo o suficiente para reduzir os íons de interesse na superfície do eletrodo de trabalho, geralmente de gota de Hg, durante um tempo que pode variar de 30 a 120 s, podendo ser utilizados tempos mais longos caso as concentrações de interesse sejam muito baixas. Durante esse tempo a solução é mantida sob agitação, sendo em seguida mantida em repouso de 15 a 30 s (tempo de equilíbrio), e finalmente o potencial é variado para valores mais positivos, visando oxidar o metal reduzido e amalgamado, o que gera um sinal de corrente cuja intensidade é proporcional à concentração. Todas essas operações são efetuadas sob atmosfera inerte de N_2 . O grande mérito dessa técnica são os limites de detecção, que apresentam valores de concentração (mol L^{-1}) da ordem de 1×10^{-10} a 5×10^{-12} frente a 2×10^{-6} a 8×10^{-8} observados para técnicas polarográficas, para o elemento Pb (Florence, 1986). No caso da análise do teor total do íon metálico de interesse, deve-se efetuar o tratamento da amostra para destruir a matéria orgânica, pois conforme já citado a mesma pode complexar o íon de interesse, não sendo o sinal de corrente obtido relativo à concentração total do íon. Uma limitação em experimentos voltamétricos, que pode ser mais crítica em ASV, é que as medidas de corrente podem ser afetadas por processos de adsorção da matéria húmica sobre a superfície do eletrodo (Buffle, 1988; Pinheiro e colaboradores, 1994). Esse fato tem gerado diversos estudos para quantificar o nível de comprometimento do sinal analítico, de modo a avaliar em que concentração de matéria orgânica pode ocorrer redução significativa no sinal de corrente (Ugapo e Pickering, 1985; Plavšić e colaboradores, 1991; Plavšić e Čosović, 1994; Town, 1999).

Em contrapartida ASV tem sido bastante utilizada para discriminar sistemas lábeis de inertes, para diversos metais; entre eles, Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Cr, Tl, Sb e Bi. Considerando a dissociação de um complexo ML formado entre um íon metálico bivalente M^{2+} e um ligante L , e a subsequente redução de M^{2+} na superfície de um eletrodo de Hg, os seguintes equilíbrios podem ser considerados:

$$K = [ML] / [M] [L] = k_f/k_d \quad (1.10)$$

Onde: K = constante de estabilidade termodinâmica do complexo; k_f e k_d = constantes de velocidade de formação e dissociação do complexo ML respectivamente; $M^0(\text{Hg})$ = metal na forma reduzida, amalgamado com o Hg.

A possibilidade de estudar a formação de complexos com substâncias húmicas, tem proporcionado o surgimento de diversas investigações científicas, não apenas por ASV, como também empregando técnicas polarográficas.

1.7 – Tratamento dos dados obtidos de estudos de adsorção ou complexação

Os estudos de adsorção ou de complexação geram informações como concentração de íon metálico livre e complexado, sendo necessário verificar qual método se ajusta melhor a uma dada situação. Inicialmente plota-se a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (x/m) em função da concentração de soluto remanescente em equilíbrio (C_e). Obtém-se como resultado uma isoterma de adsorção, cujo aspecto determina o grau de interação entre o adsorbato e adsorvente (Sposito, 1989; Mc Bride, 1994). A Figura 1.3 ilustra os quatro modelos de isotermas de adsorção.

Figura 1.3 – Classificação das isotermas de equilíbrio (Mc Bride, 1994). x/m é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente; C_e é a concentração em equilíbrio remanescente após o processo de adsorção.

As isotermas do tipo L (Langmuir) refletem uma afinidade relativamente elevada entre o adsorbato e o adsorvente, sendo indicativa de adsorção química. O tipo C (*Constant partition*) sugere uma afinidade constante das moléculas do adsorbato pelo adsorvente, sendo observada somente em baixas faixas de adsorção e prováveis desvios da linearidade

podem ocorrer para níveis elevados de adsorção. As isothermas do tipo H (*High affinity*) indicam interação do tipo química muito forte, sendo considerada um caso extremo da isoterma do tipo L. O tipo S (*Sigmoidal*) indica adsorção cooperativa, a qual opera se as interações entre o adsorbato forem mais intensas que do adsorbato com o adsorvente, e após uma certa concentração do soluto inicia-se um processo de adsorção mais intenso com o adsorvente (Sposito, 1989; Mc Bride, 1994).

Diversos métodos são disponíveis para tratamento de dados, sendo os mais comuns: ❶ Langmuir ❷ Freundlich ❸ BET (Brunauer, Emmett e Teller) ❹ Scatchard. Tais métodos são largamente aplicados e detalhados em literatura apropriada (Sposito, 1989; Buffle, 1988; Mc Bride, 1994; Altin e colaboradores, 1998). A seguir são apresentadas as formas de tratamento de dados empregando os métodos de Freundlich e Scatchard, os quais foram aplicados nos estudos de adsorção e complexação no presente trabalho, bem como as funções de equilíbrio diferencial, utilizadas no tratamento dos dados obtidos dos estudos de complexação.

1.7.1 – Isothermas de Freundlich

É um modelo de adsorção empírico, muito utilizado em estudos envolvendo adsorventes de superfícies heterogêneas como solos e argilas. A isoterma pode ser representada de acordo com a equação 1.12 (Stevenson, 1994; Hooda e Alloway, 1998):

$$x/m = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.12)$$

Onde: x/m é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente; K_f e $1/n$ são constantes que indicam respectivamente a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção; C_e é a concentração remanescente em solução após os experimentos de adsorção.

Contudo, a forma linearizada e logarítmica é mais freqüentemente empregada, através de uma regressão linear de $\log x/m$ em função de $\log C_e$:

$$\log x/m = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (1.13)$$

Obtêm-se os parâmetros K_f e $1/n$ como coeficientes linear e angular respectivamente.

Uma limitação do modelo de Freundlich é que as equações obtidas são válidas estritamente para a faixa de C_e obtida, não sendo possível utilizá-la para estimar concentrações fora da faixa. Apesar disso, a forma logarítmica propicia obter regressões lineares com excelentes coeficientes de correlação, o que provavelmente tem sido o motivo pela larga utilização desse modelo.

1.7.2 – Método de Scatchard

Consiste na linearização da isoterma de adsorção de Langmuir, onde o grau de ocupação médio dos sítios de complexação (θ) de uma dada classe j em um ligante macromolecular é definido como: (Buffle, 1988)

$$^j\theta = [^jML]/[^jL]_t \quad (1.14)$$

Onde: $[^jML]$ = concentração de íon metálico complexado em mol L⁻¹; $[^jL]_t$ = concentração total dos sítios de complexação da classe j em mol L⁻¹.

Para ligantes de ocorrência natural onde a massa molar não é definida por um único valor, assim como a concentração total dos sítios de complexação não é conhecida *a priori*, expressa-se o grau de ocupação médio como: (Buffle, 1988)

$$^j\nu = [^jML]/\{P\} = ^jC_c \theta \quad (1.15)$$

Onde: $\{P\}$ = concentração do ligante em g L⁻¹; jC_c = capacidade complexante, que é o número de mols de sítios de complexação da classe j por grama de ligante.

A concentração total de sítios de complexação de uma classe j pode ser obtida a partir da relação:

$$[^jL]_t = ^jC_c \{P\} \quad (1.16)$$

O grau de ocupação médio pode ser expresso de acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir: (Buffle, 1988)

$$^j\nu = [^jML]/\{P\} = ^jC_c ^jK [M]/(1 + ^jK [M]) \quad (1.17)$$

Onde: jK = constante de estabilidade média para o complexo jML .

A equação 1.17 pode ser linearizada, de acordo com a proposta de Scatchard (Scatchard, 1949), que resulta na expressão:

$$[^jML]/[M] = ^jK [^jL]_t - ^jK [^jML] \quad (1.18)$$

Da equação 1.18, conclui-se que um gráfico de $[^jML]/[M]$ em função de $[^jML]$, produz uma reta, cujo coeficiente angular fornece o negativo da constante de estabilidade média condicional para o complexo formado entre M e os sítios de ligação de classe j . A divisão do coeficiente linear pelo angular, fornece o valor da concentração total de ligante, $[^jL]_t$.

Quando $j = 2$, a equação 1.18 deixa de ser linear. Entretanto, se 1K e 2K forem significativamente diferentes, dois segmentos lineares são obtidos, permitindo estimar 1K , 2K , $[^1L]_t$ e $[^2L]_t$. Os sítios de maior afinidade com o íon metálico são titulados primeiro, o que resulta num segmento linear de maior inclinação (maior jK). Ao passo que os sítios de

maior afinidade são ocupados, os sítios de menor afinidade começam a complexar o íon metálico que vai sendo adicionado, resultando numa gradual mudança de inclinação, até que a nova porção linear seja definida com inclinação menor que a primeira (menor JK).

1.7.3 – Determinação da constante de equilíbrio média - $\bar{K}$ e da função de equilíbrio diferencial - K_{DEF}

A constante de equilíbrio média, $\bar{K}$, e a função de equilíbrio diferencial, K_{DEF} , podem ser calculadas de acordo com Pinheiro e colaboradores (1994) e Bugarin e colaboradores (1994).

O valor de $\bar{K}$ pode ser obtido de acordo com a equação 1.19:

$$\bar{K} = \frac{\sum_j^n [ML_j]}{[M] \sum_j^n [L_j]} \quad (1.19)$$

Onde L_j representa o sítio complexante j da macromolécula e n é o número total de sítios complexantes; $[M]$ é a fração lábil do cátion determinada pela corrente de pico dos experimentos por ASV; $[ML_j]$ é a fração complexada de M que não é reduzida no eletrodo durante o passo catódico; $[L_j]$ é a concentração do sítio j não complexada, que pode ser obtida de acordo com a equação 1.20.

$$\sum_j [L_j] = C_L - \sum_j [ML_j] \quad (1.20)$$

Onde C_L é a concentração total de sítios ionizáveis que estão dissociados no valor de pH em que é conduzida a titulação com o cátion metálico, C_L é determinado por titulação potenciométrica com NaOH, sendo os dados tratados usando funções de Gran modificadas (Masini e colaboradores, 1998; Abate e Masini, 2001).

O tratamento dos dados das curvas voltamétricas utilizando K_{DEF} , é uma atrativa forma que permite obter uma distribuição de constantes ao longo da curva de titulação. O valor de K_{DEF} é obtido de acordo com a equação 1.21 (Pinheiro e colaboradores, 1994).

$$K_{DEF} = -\frac{\alpha^2}{C_M} \left[\frac{1}{1 + (\alpha - 1) \left(\frac{d \ln C_M}{d \ln \alpha} \right)} \right] \quad (1.21)$$

Onde $\alpha = C_M/[M]$. O termo diferencial é obtido plotando $\ln C_M$ em função de $\ln \alpha$.

1.7.3.1 – Determinação de $[M]$ e $[ML]$ dos experimentos voltamétricos em meio complexante

Sob condições de transporte de massa controlado somente por difusão, a corrente de pico, i_p , em um experimento por DPASV conduzido em meio não complexante como KNO_3 20 mmol L^{-1} é dado por: (Pinheiro e colaboradores, 1994):

$$i_p = BD_M^r C_M \quad (1.22)$$

Onde D_M é o coeficiente de difusão do cátion metálico (7×10^{-6} e $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Cd(II) e Pb(II) , respectivamente); r é um parâmetro empírico entre 1/2 e 2/3; B é um parâmetro constante que depende do número de elétrons envolvidos na reação redox, agitação, área da gota de Hg e tempo de deposição. O valor de B é determinado pela inclinação de uma curva obtida plotando-se i_p versus C_M em meio não complexante.

Na presença de AH o coeficiente de difusão do cátion deve ser substituído por um coeficiente de difusão médio para cada valor de C_M , visto que não somente o cátion metálico livre pode ser reduzido no eletrodo, mas também a fração lábil de cátions complexados. Como os AH são compostos macromoleculares, os coeficientes de difusão dos complexos são bem menores que do cátion metálico. Assim, em um meio contendo AH em mesma força iônica usada para obter uma curva analítica, e admitindo que os complexos são lábeis, a equação 1.22 pode ser reescrita como:

$$i_p^L = B\bar{D}^r C_M \quad (1.23)$$

Onde i_p^L é a corrente de pico observada em um meio complexante e $\bar{D}$ é o coeficiente médio de difusão do metal e do complexo, determinado experimentalmente pela inclinação de i_p versus C_M , usando o valor de B determinado no meio não complexante, ou através da razão descrita por van Leeuwen, 1989 e Bugarin e colaboradores, 1994:

$$\frac{i_p^L}{i_p} = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{1/2} \quad (1.24)$$

O valor de $\bar{D}$, é computado pelas proporções relativas com C_M (Bugarin e colaboradores, 1994).

$$\bar{D} = \frac{D_M[M] + D_{ML}[ML]}{C_M} \quad (1.25)$$

Onde D_{ML} é o coeficiente de difusão do complexo, que é determinado pela inclinação da região inicial da titulação do AH com M . (Pinheiro e colaboradores, 1994). A equação 1.25 permite a determinação de $[M]$, enquanto $[ML]$ é obtido pelo balanço de massa:

$$[ML] = C_M - [M] \quad (1.26)$$

1.7.3.2 – Grau de ocupação dos sítios e heterogeneidade

O grau de ocupação dos sítios, θ , é obtido pela razão $[ML]/C_L$; e o parâmetro de heterogeneidade é determinado pela inclinação da curva, plotando-se o $\log \theta$ versus $\log K_{DEF}$, que mostra uma relação linear de acordo com a isoterma de Freundlich:

$$\log \theta = \Gamma \log K_{DEF}^0 - \Gamma \log K_{DEF} \quad (1.27)$$

Onde Γ é o parâmetro de heterogeneidade (com valores entre 0 e 1, sendo 1 para um ligante simples e 0 para um ligante totalmente heterogêneo) e K_{DEF}^0 é o valor de K_{DEF} quando $\theta = 1$ (Altmann e Bufflé, 1988).

Diversos trabalhos na literatura abordam os aspectos com relação à determinação das constantes de equilíbrio diferenciais (K_{DEF}), podendo-se citar o estudo de Pinheiro e colaboradores (1994), envolvendo a complexação de cádmio e chumbo com ácido húmico, através de polarografia de pulso diferencial normal e reverso e voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV), sendo constatado pelos autores, que os complexos entre chumbo e ácido húmico, são mais estáveis que aqueles originados com cádmio, e que o ligante apresentou um comportamento mais heterogêneo com íons Pb(II) do que com Cd(II). Bugarin e colaboradores (1994) estudaram a influência da concentração de chumbo no seio da solução, bem como a influência do tempo de deposição através de DPASV na presença de matéria húmica, sendo proposto pelos autores o cálculo da concentração de sítios adsorvidos na superfície do eletrodo. Pinheiro e colaboradores (1996) compararam o efeito da heterogeneidade, labilidade e adsorção de ácido húmico na superfície do eletrodo de Hg para íons Cd(II) empregando titulações potenciométricas e polarográficas, sendo verificada boa concordância para os resultados abaixo de pH 5. van den Hoop e van Leeuwen (1997) estudaram a interação de Zn(II) e Cd(II) com ácidos húmicos de diferentes distribuições de massa molar por voltametria, sendo demonstrado valores similares para as constantes de estabilidade, sugerindo que os resultados são independentes da distribuição de massa molar. Os efeitos do pH, sobre os valores de coeficientes de difusão de complexos formados entre íons Cd(II) e Pb(II) e substâncias húmicas, foi investigado por Pinheiro e colaboradores (1998) utilizando técnicas voltamétricas, sendo observado um aumento nos coeficientes de difusão com o aumento do pH, devido às menores entidades de material húmico formadas em pH acima de 5.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Materiais e equipamentos

- ↳ Balança analítica Mettler – H 10 com precisão de $\pm 0,1$ mg;
- ↳ Bomba peristáltica com velocidade variável – Ismatec - 78016-30;
- ↳ cela para fluxo em quartzo em forma de U - Hellma com 10 mm de caminho ótico, e 80 μL de volume interno;
- ↳ Cella para fluxo, compatível com o eletrodo de Hg, construída internamente;
- ↳ Centrífuga Fanem – Excelsa Baby;
- ↳ Computador Pentium®, sendo utilizado os programa Origin 3.5 e Excel 7.0 para elaboração dos gráficos;
- ↳ Eletrodo de vidro combinado Mettler Toledo 405NS-S7/80, Ag/AgCl;
- ↳ Espectrofotômetro (UV-VIS) Micronal – B 382;
- ↳ Espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer – 703;
- ↳ Fotômetro de chama Digimed – NK 2004;
- ↳ Membranas de filtração Millex® 0,45 μm ;
- ↳ Microbureta de pistão Gilmont - GS 1200 A, de 2,000 mL;
- ↳ Micropipetas Gilson com volume variável ou fixo, de diversas capacidades;
- ↳ Potenciômetro Metrohm - 654 com precisão de 0,1 mV ou 10^{-3} unidades de pH;
- ↳ Potenciostato/galvanostato EG & G - Princeton Applied Research – 263 A, dotado do *software* 250 EGG 4.30;
- ↳ Sistema da EG & G - PAR 303 A SMDE, com eletrodo de gota pendente de Hg, eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl-saturado), eletrodo auxiliar de Pt, cela de vidro com capacidade de 10 mL, sistema de purga e agitação magnética;
- ↳ Tubos de centrifuga de 15 mL da marca Corning;
- ↳ Válvula em acrílico para análise por injeção em fluxo.

2.2 - Reagentes

- ↳ Água destilada e desionizada, com condutividade menor que $1 \mu\text{S cm}^{-1}$, obtida através do sistema NANOpure II (Sybron Barnstead);
- ↳ Gás N_2 - Air Products grau N-50 UP, com pureza $> 99,999\%$ e teor de $\text{O}_2 < 2$ ppm;

- ↳ HNO_3 da marca Merck, diluído conforme a necessidade;
- ↳ K_2HPO_4 da marca Merck, para preparar tampões $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$;
- ↳ Kit de proteínas globulares Sigma Chemical Company;
- ↳ KNO_3 da marca Merck, sendo preparada uma solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, e diluída de acordo com a necessidade;
- ↳ KOH da marca Merck, sendo aproximadamente 30 g lavada 3 vezes com água desionizada dissolvida até 20 mL e armazenada em frasco de polipropileno de paredes grossas. Essa solução foi diluída antes do preparo de solução para acerto de pH;
- ↳ MES (2-N-ácido morfolinoetanosulfônico) – Merck;
- ↳ PIPES (1,4-piperazina-bis, ácido etanosulfônico) – Aldrich;
- ↳ Resina Sephadex 100 – Pharmacia;
- ↳ Solução tampão ácido acético/ acetato de sódio $5,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- ↳ Soluções estoque 1000 mg L^{-1} de Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II) e Ni(II) em HNO_3 1 mol L^{-1} da marca Carlo Erba ou Riedel, fornecidas em ampola;
- ↳ Soluções tampão para calibração do potenciômetro, pH = 4,00 e 7,00 da marca Riedel, fornecidas em ampolas.

2.3 - Amostras

- ↳ Suspensão de ácido húmico (AH) obtido e extraído de sal sódico de AH da marca Aldrich (cat.H1-675-2 lote nº 01816HH) e conservado em geladeira a 4°C ;
- ↳ Suspensão de ácido húmico extraído a partir de sedimento do Rio Tietê, do reservatório na região de Barra Bonita (cerca de 270 km da capital de São Paulo), conservado em geladeira a 4°C ;
- ↳ Vermiculita bruta com partículas de aproximadamente 1 mm, fornecida pela Eucatex Química e Mineral Ltda.

2.4 – Amostras de ácido húmico da Aldrich (AHA) e de Barra Bonita (AHBB)

Essas amostras foram extraídas conforme procedimento proposto pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas - I.H.S.S. (Wershaw e colaboradores, 1990).

Ambas amostras foram previamente caracterizadas (Abate, 1998) através de: ❶ análise elementar; ❷ teor de cinzas; ❸ espectroscopia de absorção no infravermelho (IV); ❹ relação E4/E6 (relação entre as absorvâncias nos comprimentos de onda (nm) 465 e

665); ⑤ capacidade ácido base, através de titulação potenciométrica com NaOH 0,1 mol L⁻¹ em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹ empregando método de regressão linear através do uso de funções de Gran modificadas no tratamento de dados; ⑥ capacidade de complexação, através de titulações potenciométricas empregando eletrodo íon seletivo de membrana sólida para Cu(II), e eletrodos de amálgama de Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em meio de NaNO₃ 0,02 mol L⁻¹, utilizando o método de Scatchard no tratamento de dados.

2.4.1 - Determinação da distribuição de massa molar aparente

Este item foi executado visando uma complementação da caracterização das amostras de AH disponíveis, além dos métodos já aplicados.

Devido à procedência natural das substâncias húmicas, que propicia características de heterogeneidade, não é possível definir um único valor de massa molar e sim uma distribuição da mesma. Utilizou-se a técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC), a qual tem sido bastante utilizada (Kim e colaboradores, 1990; Stevenson, 1994; Klavins e Apsite, 1997).

Para tal, foi feita uma coluna em vidro de 95 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro interno, contendo uma torneira em uma das extremidades, similar a uma bureta. Utilizou-se como fase estacionária, resina Sephadex 100, sendo 15 g da mesma mantida sob suave agitação durante 4 horas em 500 mL de solução tampão borato 1 mmol L⁻¹ com pH ajustado em 9,20 em NaCl 0,1 mol L⁻¹ (Kim e colaboradores, 1990). Em seguida, o gel formado foi mantido em repouso durante 20 minutos, sendo removidas as partículas menores, retirando-se o líquido sobrenadante. Foi adicionada mais solução tampão borato até 500 mL, repetindo-se essa operação mais três vezes. Esse passo é muito importante, pois tais partículas poderiam reduzir demais a vazão da coluna.

A coluna foi então cuidadosamente preenchida com a resina, até quase a extremidade, de forma a não deixar formar bolhas no interior da mesma, sendo mantido um nível de 0,5 cm da mesma solução de borato acima do nível da resina, evitando seu ressecamento. Foi adaptado na parte superior da coluna, um sistema para controle do nível do eluente borato/NaCl, de modo a manter constante a vazão durante o experimento. Na saída da coluna, utilizou-se um tubo de Teflon de 0,8 mm de diâmetro interno, para conduzir o eluato até uma cela de fluxo em quartzo (1 cm de caminho ótico) e monitorar a absorvância.

Para execução dos experimentos, é necessária uma calibração da coluna, sendo inicialmente determinado o volume de exclusão da mesma V_0 , com solução de dextrana azul $1,0 \text{ g L}^{-1}$, a qual elui mais rapidamente através do gel, pois possui elevada massa molar (M.M), da ordem de 2.000 kD. Para tal, $1,0 \text{ mL}$ da solução de dextrana foi colocada cuidadosamente no topo do gel, sendo a torneira da mesma aberta e iniciado o processo de eluição, recolhendo o descarte em proveta de $10,0 \text{ mL}$, a fim de relacionar o volume eluído com a absorvância. A eluição foi conduzida até a absorvância chegar a 0,000. O mesmo procedimento foi executado com $1,0 \text{ mL}$ de soluções padrão de proteínas globulares, dissolvidas em tampão borato/NaCl visando calibrar a coluna. Uma solução foi preparada com albumina (M.M. = 66 kD) e citocromo C (M.M. = 12,4 kD), em concentrações $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente, e a outra com aprotinina (M.M. = 6,5 kD) e anidrase carbônica (M.M. = 29 kD), em concentrações $3,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente. Esses volumes e concentrações são sugeridos pelo fabricante (Sigma Chemical Company), de forma a proporcionar boa separação entre as bandas, e boa intensidade das mesmas. Finalmente, $1,0 \text{ mL}$ das soluções de ácido húmico foram eluídas, sendo também preparadas em tampão borato/NaCl, em concentração por volta de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Em todos os casos, foram registrados os volumes de eluição V_e e as respectivas absorvâncias. Antes dos experimentos foi determinada a vazão, e o valor da mesma foi checado durante as determinações, verificando-se não haver variação significativa ($0,718 \pm 0,006 \text{ mL min}^{-1}$).

Após obter os volumes de eluição dos 4 padrões, foi elaborada uma curva analítica do log da massa molar dos mesmos em função de V_e/V_0 , pela qual determinou-se a distribuição de massas molares das amostras de AHA e AHBB.

2.5 - Estudo de complexação entre AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II)

2.5.1 – Ajuste do método

Foi utilizado um potenciostato EG & G PAR - 263-A, equipado com sistema de eletrodo de trabalho de gota pendente de Hg, EG & G PAR - 303 A SMDE, eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl saturado, eletrodo auxiliar de Pt, sistema de agitação magnética e cela de vidro de 10 mL . Todo o sistema é controlado pelo *software* 250 EGG, o qual monitora todos os parâmetros instrumentais. Utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV).

Diversos testes iniciais foram efetuados titulando-se 5,00 mL de solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} com solução de íons Cd(II) utilizando onda quadrada como forma de amostragem de corrente. Os resultados obtidos não foram satisfatórios, observando-se que para trabalhar com essa técnica, a força iônica deveria ser muito mais elevada (Wang, 1985). Optou-se em trabalhar por pulso diferencial, que apresentava melhores resultados.

Nesse tipo de estudo são obtidos alguns parâmetros através de curvas analíticas, os quais são utilizados para quantificar a concentração de íon metálico lábil $[M]$, e conseqüentemente a fração complexada $[ML]$. Diversas análises preliminares mostraram que alguns cuidados deveriam ser tomados, visando uma melhor repetibilidade das curvas analíticas e da titulação das amostras. Entre eles: posicionar o agitador magnético sempre no mesmo local, usar a mesma barra magnética, e principalmente usar a mesma cela sempre na mesma posição. Assim, entre cada titulação, a cela foi mantida durante 20 minutos em HNO_3 1:10, e lavada com água desionizada.

Embora o pH das suspensões de AHA ou AHBB não mostrasse variações significativas entre o início e o término das titulações, foram testados os tampões PIPES e MES, sendo que ambos mostraram pouca influência no sinal analítico, sugerindo que os complexos formados entre os mesmos e Cd(II) ou Pb(II) devem ser fracos e lábeis. Utilizou-se o tampão MES 5,0 mmol L^{-1} (Alberga e colaboradores, 1994; Morley e Gadd, 1995), o qual forneceu resultados satisfatórios. Foram efetuados testes para verificação do tempo de equilíbrio, o qual foi obtido em tempo inferior a 1 minuto, indicando que poderia ser utilizada titulação seqüencial, sem a necessidade de análise em batelada. Todas as condições utilizadas após otimização do método são mostradas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Condições analíticas utilizadas no estudo de complexação de íons Cd(II) e Pb(II). Técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV).

Parâmetro	Cádmio	Chumbo
Concentração de AHA ou AHBB (mg L^{-1})	20,0	10,0
Concentração do titulante (mol L^{-1})	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$
pH ao longo das titulações	6,0 ou 5,0	5,5 ou 5,0
Solução tampão de MES (mmol L^{-1})	5,0	5,0
Eletrólito suporte ($\text{KNO}_3 - \text{mmol L}^{-1}$)	20,0	20,0
Faixa de titulação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,2 a 1,7	0,5 a 14,3
Tempo de purga com N_2 - UP (s)	30	30
Tempo de deposição (s)	120	60
Potencial de deposição (mV)	-900	-700
Tempo de equilíbrio (s)	30	30
Velocidade de varredura (mV s^{-1})	20	20
Potencial final após oxidação (mV)	-300	-300

2.5.2 - Influência do tampão MES

Foram conduzidos alguns experimentos visando verificar a influência da solução tampão de MES no sinal do Cd(II) e Pb(II). Para tal, 5,00 mL de uma solução de íons Cd(II) 0,2 ou 0,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$; em meio KNO_3 20,0 mmol L^{-1} , foi desaerada durante 5 minutos e teve o pH ajustado em 6,0. O experimento foi conduzido 5 vezes nas condições da Tabela 1.2, sendo em seguida adicionado tampão MES em pH 6, de forma a proporcionar a concentração de trabalho 5,0 mmol L^{-1} . O experimento foi conduzido mais cinco vezes como anteriormente. Esse teste foi efetuado novamente, porém na presença de AHA 20,0 mg L^{-1} em mesmas condições de força iônica e pH. Para íons Pb(II) utilizou-se as concentrações 1,0; 2,0; 7,0 e 12 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 5,5, e AHA 10,0 mg L^{-1} ; as demais condições foram idênticas àquelas para Cd(II).

2.5.3 - Variação dos sinais de corrente e potencial de pico em função do tempo de deposição.

De acordo com Bugarin e colaboradores (1994), um ponto importante a ser investigado com relação à influência da matéria orgânica, é a relação C_L/C_M , ou seja, relacionar a concentração total de sítios disponíveis no ligante orgânico (L), com a concentração total de íon metálico adicionado $[M(II)]$, verificando a influência na corrente de pico (i_p) com o tempo de deposição para uma dada relação C_L/C_M . Esse teste foi efetuado apenas para os íons $Pb(II)$ na presença de AHA $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, pois a interação do mesmo com AH é mais intensa do que dos íons $Cd(II)$. Foram fixados os tempos de deposição (s) = 30; 60; 90; 120; 180; 240; 300 e 360; e $[Pb(II)] (\mu\text{mol L}^{-1}) = 0,2; 0,4; 1,0; 4,5$ e $12,0$, em $\text{pH} = 5,5$; sendo as demais condições conforme Tabela 1.2.

2.5.4 - Determinação dos coeficientes de difusão

É um parâmetro de grande importância em estudos de complexação por técnicas voltamétricas, pois os sinais de i_p obtidas na presença ou ausência do ligante orgânico não podem ser comparados diretamente, já que as formas complexadas não difundem com a mesma velocidade do íon livre, em função das dimensões moleculares das diferentes espécies em suspensão.

Adotou-se o critério usado na literatura (Pinheiro e colaboradores, 1994), que consiste em efetuar a titulação das suspensões de ácido húmico de tal modo que o produto entre o coeficiente de difusão do metal pela concentração total de metal adicionado seja muito menor do que o produto entre o coeficiente de difusão da fração de metal complexado pela concentração do mesmo, ou, $D_M \times C_M \ll D_{ML} \times C_{ML}$. A fim de obter tal condição, as amostras AHA e AHBB, foram tituladas mantendo-se uma elevada relação entre a concentração total de sítios complexantes disponíveis (C_L), e a concentração total de metal adicionada (C_M). As titulações foram conduzidas com $C_L = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($C_{AH} = 64,0 \text{ mg L}^{-1}$); C_M variando de $0,10$ a $0,91 \mu\text{mol L}^{-1}$; tempo de deposição de 180 s, e as demais condições conforme Tabela 1.2. Esse procedimento proporcionou uma relação C_L/C_M entre 1500 e 175, que são valores similares àqueles propostos na literatura (Bugarin e colaboradores, 1994; Pinheiro e colaboradores, 1994).

2.5.5 – Titulação das amostras de AHA e AHBB

Foram utilizadas alíquotas de 5,00 mL das suspensões de AHA ou AHBB, conforme Tabela 1.2. Em paralelo foram efetuadas curvas analíticas usando entre 6 e 8 concentrações de Cd(II) ou Pb(II), nas mesmas condições de pH e força iônica, visando determinar os sinais de corrente na ausência da matéria orgânica. Antes de iniciar cada titulação, o volume de 5,00 mL foi purgado por 4 minutos com N₂-UP (O₂ < 2 ppm), bem como durante 30 segundos entre cada incremento de solução titulante. No caso do estudo com íons Pb(II), a cela de 10 mL foi previamente silanizada com dimetil-diclorosilano, a fim de minimizar a adsorção do Pb(II) nas paredes da cela (Sagberg e Lund, 1982).

O propósito inicial deste trabalho seria empregar as mesmas condições no estudo de ambos AHs com os dois íons. Contudo, não foi possível trabalhar em mesmos valores de pH, bem como faixas de concentração, conforme Tabela 1.2. Essas diferenças serão oportunamente discutidas.

2.5.6 - Estudos de complexação empregando análise por injeção em fluxo

Um caminho possível para eliminação da interferência da matéria orgânica durante o passo anódico, seria efetuar uma troca de meio entre os passos de redução do íon metálico, e o de oxidação. Conforme a literatura (Buffle, 1988; Romanus e colaboradores, 1991) tal procedimento é possível utilizando análise em fluxo, que apesar de mais trabalhoso e mais suscetível a ação do O₂, permitiria uma fácil troca de meio. Um sistema que possibilitaria esse trabalho seria a utilização de filme de Hg, porém, conforme Buffle (1990), em estudos de complexação, é mais conveniente trabalhar-se com gota de Hg e não filme, talvez pela possibilidade de influência dos íons Hg(II) no estudo.

Foi montado um sistema consistindo de uma ponteira de micropipeta de 1 mL em polietileno, sendo a mesma cortada em tamanho adequado, de forma a se encaixar perfeitamente na extremidade do eletrodo de gota pendente. Na lateral da mesma foi adaptada uma agulha em aço inoxidável, do tipo para aplicação de insulina, convenientemente dobrada e fixada com cola, de forma a direcionar o jato de líquido em uma das laterais da gota de Hg. A Figura 1.4 mostra o esquema utilizado.

Figura 1.4 - Ponteira de micropipeta adaptada ao eletrodo de Hg. 1 = eletrodo; 2 = gota de Hg; 3 = ponteira; 4 = agulha do tipo para aplicação de insulina; 5 = tubo de polietileno; 6 = tubo de Teflon d.i. = 0,8 mm.

Esse conjunto foi adaptado para trabalhar em fluxo conforme Figura 1.5.

Figura 1.5 - Esquema utilizado para o trabalho em fluxo. 1 = cela de vidro de 10 mL; 2 = eletrodo de referência; 3 = eletrodo auxiliar; 4 = eletrodo de gota de Hg com uma ponteira de micropipeta adaptada, conforme Figura 1.4; 5 = válvula de injeção/comutação; 6 = bomba peristáltica; 7 = tubo com amostra ou padrão; 8 = frasco com solução transportadora (KNO_3 20,0 mmol L^{-1} / MES 5,0 mmol L^{-1}); 9 = tubo de Teflon para condução do fluxo; 10 = tubo de polietileno para controlar o nível da cela. Os tubos para condução de amostra e solução transportadora são em Teflon com d.i. = 0,8 mm.

Diversos testes foram efetuados com soluções de íons Cd(II) entre 0,2 e 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Foram variados percurso analítico, vazão, tamanho da gota de Hg e tempo de deposição.

Para efetuar o estudo, foram preparados em tubos de centrífuga em polipropileno de 15 mL, cinco padrões de Cd(II) (10,0 mL) e 16 amostras de AHA ou AHBB (5,0 mL) em concentração 20,0 mg L^{-1} , aos quais foram adicionados volumes crescentes de solução de Cd(II) $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ mantendo a faixa de concentração de Cd(II) conforme Tabela 1.2. O pH utilizado foi 6,0 mantido com MES 5,0 mmol L^{-1} e KNO_3 20,0 mmol L^{-1} , para ajuste da força iônica. Tanto as amostras como os padrões foram mantidos sob suave agitação durante a noite (em torno de 15 horas), antes de analisar, embora o equilíbrio seja atingido rapidamente.

Para conduzir as análises, a solução contida no tubo de centrífuga (7) foi desaerada com N_2 -UP no mínimo durante 2 minutos, e uma alíquota de 0,57 mL foi tomada (alça de amostragem), sendo injetada no caminho do fluxo do transportador (8) devidamente desaerado, através da válvula de injeção/comutação (5). Foi utilizada vazão em torno de 1,2 mL min^{-1} . Para conduzir o processo de deposição na gota de Hg, foi utilizada a seguinte sequência: ❶ lavagem de todo o percurso com a solução transportadora, durante 60 s; ❷ injeção do volume de 0,57 mL de amostra ou padrão; ❸ tempo de deposição de 90 s; ❹ tempo de equilíbrio de 2 s, sendo desligada a bomba peristáltica; ❺ passo de oxidação.

Os voltamogramas obtidos ao utilizar o procedimento em fluxo, também mostraram deslocamento dos valores de potencial de pico de forma análoga ao modo estático conforme será visto adiante; e assim não foi dado prosseguimento aos experimentos para o íon Pb(II).

2.6 – Amostra de Vermiculita

Esse material foi escolhido para o presente estudo, principalmente pela sua característica de elevada capacidade de troca catiônica (CTC). Alguns trabalhos efetuados com vermiculitas brasileiras citam valores da ordem de 1,0 a 1,2 mmol g^{-1} (Santos, 1989; Shinzato, 1995; Chui, 1998). Além do estudo com ácido húmico, tem-se como objetivo verificar uma possível aplicação em tratamento de efluentes contendo íons metálicos.

A amostra foi fornecida pela Eucatex Química e Mineral Ltda, em grãos de aproximadamente 1 mm, denominado minério superfino, sendo proveniente da mina de

Massapé na cidade de Paulistana – PI. A Tabela 1.3 mostra a especificação da distribuição granulométrica conforme ficha técnica (Eucatex Química e Mineral Ltda).

Tabela 1.3 - Distribuição granulométrica do minério superfino

Abertura da malha (mm)	% retida
1,19	0 – 1
0,500	60 – 100
0,297	95 – 100
0,210	99 – 100

De acordo com o valor de distribuição granulométrica, seria inviável praticar o estudo de adsorção, não só pelo tamanho dos grãos, que proporcionaria uma baixa área superficial, como também pela heterogeneidade do material, já que os experimentos serão conduzidos em processo de batelada; assim foi implementado um passo de moagem antes da caracterização, descrita adiante.

2.6.1 - Moagem da amostra

Utilizou-se um moinho pneumático tipo panela, cujas superfícies internas eram constituídas de tungstênio, visando minimizar possíveis contaminações com materiais comuns à amostra, como ferro, por exemplo. Para tal 3 kg da amostra foram moídos em frações de 100 em 100 gramas. Essa massa foi colocada dentro da panela, e micronizada durante 1,5 minuto. Em seguida, o material foi peneirado à seco em malha de abertura 63 μm , com o auxílio de um pincel. A massa de amostra retida foi retornada à panela, repetindo-se o processo até todo o material ser micronizado, sendo geralmente necessárias de 4 a 5 etapas de moagem. Não foi utilizado um tempo de moagem superior a 1,5 minuto, pois acima de 2,0 minutos, já não era possível segurar a panela com as mãos, devido ao aquecimento excessivo. Em 1,5 minuto a temperatura não passava de 50°C, e assim optou-se por esse tempo, apesar de mais trabalhoso, visando evitar alguma possível modificação estrutural da amostra. Todo o material moído foi homogeneizado, e acondicionado em saco de polipropileno. Foi determinado o teor de umidade em triplicata através de secagem de 1,0 grama de amostra a 70°C, até peso constante. Para os ensaios de caracterização, 100 gramas da amostra foram mantidos a 70°C em estufa até remoção total da umidade (cerca

de 15 horas), e mantidos em dessecador sob vácuo. Adotou-se essa temperatura de modo a garantir que fosse eliminada apenas a umidade, sem alterar o conteúdo de água de cristalização. Essa amostra foi utilizada em todos os ensaios de caracterização descritos adiante, exceto para obter as curvas TG-DTA, para as quais não foi retirada a umidade.

2.6.2 - Análise Química

Esse item foi executado visando a composição superficial, passível de sofrer lixiviação. Foi empregada a norma ASTM D 3974-81, 1999; recomendada para extração de elementos traço de sedimentos, foi utilizado o método B da mesma, descrito a seguir. A extração foi conduzida em frascos de polietileno de 125 mL de boca larga, sendo os mesmos previamente acondicionados com HNO_3 1:10, durante 48 horas, e lavados com água desionizada. A 1,0000 g da amostra moída foram adicionados 100,0 mL de HCl 5%, e mantido sob agitação em uma mesa agitadora horizontal durante 16 horas. Em outra série de experimentos, utilizou-se 100,0 mL de solução de KNO_3 20,0 mmol L^{-1} , para verificar o efeito da maior concentração salina, que será empregada nos experimentos de adsorção. Foi preparada uma prova em branco para cada um dos extratores. Os recipientes foram deixados em repouso por 1 hora para decantação da vermiculita, e as soluções foram filtradas para frascos de polietileno (lavados como anteriormente) utilizando o sistema Millex® 0,45 μm . Às amostras que foram tratadas com KNO_3 20,0 mmol L^{-1} , foi adicionado 0,5 mL de HCl PA, visando prevenir algum possível efeito de hidrólise. Todos os frascos foram mantidos em geladeira (4°C), até o momento das análises. Foram determinados os elementos: Mg, Ca, Fe e Mn, por espectrometria de absorção atômica (EAA), usando chama ar-acetileno e K e Na por fotometria de chama (FC). A Tabela 1.4 mostra as condições utilizadas, sendo as amostras diluídas quando necessário. Foram analisados ainda, os elementos Al, Ba e Ti, os quais tendem a formar compostos refratários na chama, e, portanto, necessitavam do gás óxido nitroso (N_2O) como comburente, o qual fornece temperaturas mais elevadas. Devido à indisponibilidade desse gás, esses elementos foram quantificados através de outro laboratório empregando a técnica AES.

Tabela 1.4 - Condições utilizadas na análise química da vermiculita

Elemento	Padrões (mg L ⁻¹)	Observações
Mg	0,10 - 0,40 ^a	usado La(III) (1,0 g L ⁻¹), padrões, amostras e branco
Ca	1,00 - 4,00 ^a	usado La(III) (1,0 g L ⁻¹), padrões, amostras e branco
Fe	1,25 - 5,00 ^a	
Mn	0,50 - 3,00 ^a	
K	2,5 - 10,0 ^b	quantificado apenas na matriz de HCl
Na	2,5 - 10,0 ^b	

^a = valores de concentração mínimo e máximo dos padrões, sendo utilizados mais dois padrões intermediários. Esses valores estão de acordo com indicação do manual do espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer 703;

^b = valores de concentração mínimo e máximo dos padrões, sendo utilizados mais dois padrões intermediários.

2.6.3 - Difração de raio X (DRX)

Os argilominerais de um modo geral exibem uma certa distância entre as camadas, denominada reflexão basal - d(001), cuja determinação permite identificar em qual grupo ou sub-grupo um dado mineral se enquadra (Brindley, 1955). Esses espaçamentos entre as camadas, se situam próximos aos valores 7, 10 e 14 Å, e podem ser determinados pela técnica de difração de raio X (DRX), a qual tem sido largamente empregada na caracterização de argilas (Brindley, 1955; Newman, 1987; Santos, 1989; Shinzato, 1995; Weiss e colaboradores, 1998).

Três difratogramas da amostra moída foram obtidos: ❶ amostra sem tratamento; ❷ amostra submetida a tratamento térmico em mufla a 700°C durante 2 horas; ❸ amostra tratada dentro de um dessecador durante 48 horas, sob vapores de etileno-glicol. O equipamento utilizado foi da marca Siemens, modelo D 5000.

2.6.4 – Análise Térmica

As curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA), podem fornecer informações importantes com relação a argilominerais, como por exemplo, a liberação de moléculas de água como umidade e como água de cristalização, além de possíveis modificações estruturais do material. As curvas TG-DTA foram obtidas simultaneamente, utilizando o equipamento SDT 2960 nas seguintes condições: massa de 17,9127 mg em cadinho de alumina; purga com 100 mL de ar; temperatura de 25 a

1000°C, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e referência de α -alumina. Nessa análise foi utilizada a amostra moída, porém sem retirar a umidade.

2.6.5 - Capacidade de troca catiônica (CTC)

Diversos métodos são propostos na literatura visando determinar a CTC das argilas ou solos (Hesse, 1971). O processo utilizado baseia-se na saturação da amostra com íons Na⁺ (Hesse, 1971). Em um tubo de centrífuga de 50 mL, pesou-se 1,0 g da amostra adicionou-se 25 mL de solução de acetato de sódio 1,0 mol L⁻¹ (pH 8,2), agitou-se o mesmo durante 5 minutos e centrifugou-se por mais 5 minutos. O sobrenadante foi descartado e a mesma operação foi repetida mais quatro vezes. O sólido saturado com Na⁺, foi agitado com etanol 95% durante 5 minutos e centrifugado por mais 5 minutos e essa operação foi repetida mais três vezes. Após essa etapa, a fase sólida foi tratada com solução de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹, pH = 7,0, e foram efetuadas três extrações de 30 mL cada como anteriormente, seguida de centrifugação, sendo os três extratos combinados em balão volumétrico de 100 mL. O teor de Na⁺ extraído pelo acetato de amônio foi determinado por fotometria de chama, sendo necessária uma diluição da amostra de 40 X. Foram preparados padrões com concentrações de 2,50; 5,00; 7,50 e 10,0 mg L⁻¹ de sódio, e uma prova em branco; sendo adicionada solução de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹ aos mesmos, de modo a proporcionar a mesma concentração das amostras.

2.6.6 - Tamanho médio de partículas

Foi empregado o ensaio Malvern, o qual é baseado no espalhamento da luz laser. Ao incidir um feixe de luz laser em uma suspensão da amostra em um meio fluido, parte dessa luz sofre espalhamento, parte é absorvida e parte transmitida. O espalhamento inclui luz difratada, refratada e refletida. É medido o espalhamento médio das partículas pela intensidade de energia da luz em determinados ângulos de espalhamento (Walter e colaboradores). Embora as partículas da vermiculita não apresentem forma esférica, a medida da distribuição granulométrica é expressa como esferas de diâmetros equivalentes que proporcionariam o mesmo espalhamento de luz. Em função das diversas medidas em várias posições das partículas, a média obtida é muito boa, principalmente para amostras de grãos mais finos (Walter e colaboradores).

2.6.7 - Determinação da área superficial total e externa

Para determinar a área superficial total, utilizou-se o método proposto por Carter e colaboradores (1965) e Heilman e colaboradores (1965) em sua versão modificada, conforme Cihacek e Bremner (1979); utilizando éter monoetílico do etileno-glicol (EGME). Para tal, transferiu-se 1 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra isenta de umidade para copo de béquer de 10 mL, e manteve-se 48 horas em dessecador a pressão reduzida. Foram adicionados cuidadosamente 1,5 mL de EGME, de modo a formar uma pasta com a amostra, sendo esse material mantido em dessecador durante 30 minutos, e em seguida submetido a sucção pela bomba de vácuo para secagem do excesso de EGME. Foram efetuadas várias pesagens até massa constante, de modo que o acréscimo de massa decorrente da adsorção do EGME, foi utilizado para calcular a área superficial total.

A área superficial externa foi determinada com o equipamento ASAP – 2010 da Micrometrics. O método é baseado na adsorção de N_2 na superfície do material, e é obtida uma curva que expressa a quantidade de vapor de N_2 (mg por g de amostra) em função da relação da pressão parcial de equilíbrio do N_2 / pressão de vapor de saturação - P/P^0 (Chlou e colaboradores, 1993). Empregando uma curva de calibração com materiais de área superficial conhecida, determina-se a área da amostra.

2.6.8 – Determinação do ponto de carga zero (ZPC)

Em 20 tubos de centrífuga de 15 mL, adicionou-se 0,50 mL de suspensão de vermiculita $10,0 \text{ g L}^{-1}$; um volume de solução de KNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de modo a proporcionar concentrações 2, 20 ou 200 mmol L^{-1} ; e volumes crescentes de solução de HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ entre 0,00 e 2,00 mL. Os experimentos foram preparados de modo ao volume final ser de 5,0 mL. Os tubos foram desaerados com N_2 ultrapuro durante 5 minutos, tampados e mantidos sob agitação durante 16 horas. As suspensões foram borbulhadas novamente com N_2 , sendo medido o pH das mesmas. Com os dados de pH e volume de HNO_3 , determinou-se a carga superficial em mmol H^+ por grama de amostra.

2.7 – Escolha da técnica analítica para efetuar os estudos de adsorção da vermiculita com íons Cd(II) e Pb(II)

A vermiculita como outros argilominerais, não apresenta um tempo de equilíbrio tão rápido com os íons de estudo, como as amostras de AH, ao contrário, podem ser necessárias horas ou dias para que o equilíbrio seja atingido. Portanto, uma titulação do tipo seqüencial seria inadequada para estudar a capacidade de adsorção do material, requerendo assim titulações em batelada. Normalmente esse tipo de estudo é efetuado por espectrometria de absorção atômica (EAA), sendo determinada a concentração dos íons em questão, no filtrado ou centrifugado, após um dado tempo de equilíbrio. Todavia, a faixa de trabalho que se pretende utilizar no início das titulações, fica abaixo dos limites de detecção por EAA, principalmente para o íon Pb(II). Uma opção seria utilizar EAA acoplado a forno de grafite. Contudo, devido ao grande número de amostras previsto para o trabalho, seria inviável e de alto custo. Assim, optou-se por continuar utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV), onde variando-se o tempo de deposição, pode-se estender o estudo à concentrações inferiores. Empregar o modo estático não é uma alternativa viável, devido ao longo tempo que seria consumido. Optou-se então em aprimorar o modo em fluxo, utilizando-se o eletrodo de gota pendente de Hg, conforme exposto a seguir.

2.8 - Cella de fluxo para acoplar ao eletrodo de gota pendente de Hg

Foi construída uma pequena cela em acrílico mais robusta, para efetuar os estudos de adsorção de Cd(II) e Pb(II) com a vermiculita, pois a montagem anterior apresentada na Figura 1.4 freqüentemente apresentava problemas de entupimento e queda da gota de Hg. O desenho da cela é mostrado na Figura 1.6.

Figura 1.6 - Cella para trabalho em fluxo com eletrodo de gota pendente de Hg. 1 – entrada do fluxo com tubo de Teflon (d.i. = 0,8 mm); 2 – divisor de fluxo; 3 – tubo de polietileno, d.i. = 0,5 mm; 4 – corpo do capilar de Hg; 5 – anel de borracha para fixação do eletrodo; 6 – gota de Hg ($d = 0,92$ mm); 7 - saída do efluente para dentro da cela em vidro de 10 mL, d.i. = 1,5 mm.

Esse tipo de dispositivo mostrou-se adequado para atender as necessidades do trabalho; contudo, melhores resultados foram obtidos sem utilizar solução transportadora e alça de amostragem, e sim bombeando diretamente a amostra para o eletrodo de trabalho em fluxo contínuo. Em função de sua pequena massa ao redor de 1,0 g, a cela não comprometeu o deslocamento da gota de Hg pelo movimento automático efetuado para a troca de gota.

A fim de testar e otimizar o sistema, foi utilizada uma solução de Cd(II) ou Pb(II) $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão de ácido acético e acetato de sódio (HAc/NaAc) 25 mmol L^{-1} , sendo a mesma borbulhada com N_2 -UP em tubo de centrífuga de 15 mL, em cuja tampa haviam dois orifícios que permitiam aspirar e desaerar a solução, empregando tubo de Teflon (d.i. 0,8 mm). Foi variado o tempo de deposição (t_d), e a vazão a fim de determinar o melhor desempenho do sistema. Para atender toda a faixa desejada de trabalho, ou seja, de $0,05$ a $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, constatou-se não ser possível utilizar uma única curva de calibração, pois a janela analítica em fluxo é muito estreita quando comparada ao modo estático. Foram preparadas duas séries de padrões de Cd(II) ou Pb(II), uma com

concentrações entre 0,05 e 0,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (curva A), e outra entre 0,50 e 2,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (curva B). De posse do sistema montado, foram iniciadas as análises utilizando fluxo contínuo de 4,0 mL min^{-1} ; t_d de 120 ou 90 s (curva A), ou 30 s (curva B); diâmetro da gota de Hg = 0,92 mm. A Figura 1.7 mostra o esquema utilizado, sendo que após otimização do sistema, a seguinte sequência foi empregada: ❶ a amostra ou padrão contendo Cd(II) ou Pb(II), contida em tubo de centrifuga (6) de 15 mL, foi desaerada com N_2 -UP durante 1 minuto; ❷ o tubo em Teflon que conduz N_2 , foi suspenso e mantido um pouco acima do nível do líquido, para evitar micro-bolhas no sistema; ❸ acionava-se a bomba peristáltica (5), proporcionando fluxo de 4,0 mL min^{-1} , e após 10 s, a gota de Hg era trocada automaticamente, sendo aplicado o potencial conveniente para Cd(II) ou Pb(II), pelo t_d desejado; ❹ a bomba peristáltica (5) foi desligada, sendo iniciada a varredura de potencial no sentido anódico até o valor desejado; ❺ determinava-se os sinais de i_p . As condições finais de análise são mostradas na Tabela 1.5.

Figura 1.7 – Esquema empregado nas determinações de Cd(II) ou Pb(II). 1 - eletrodos de referência Ag/AgCl e auxiliar de Pt; 2 – eletrodo de gota pendente de Hg; 3 – cela de fluxo em acrílico, sob medida para o eletrodo de Hg; 4 – divisor do fluxo em T; 5 – bomba peristáltica; 6 – tubo de centrifuga em polipropileno de 15 mL, para conter os padrões ou amostras; 7 – descartê.

Tabela 1.5 – Condições analíticas e parâmetros por DPASV em fluxo contínuo

Parâmetro	Cd(II) e Pb(II)
Vazão (mL min ⁻¹)	4,0
Tempo de lavagem do sistema ^a (s)	10
Tempo de purga (s) – N ₂ (UP)	60
Tempo de deposição (s)	30, 90 ou 120
Potencial de deposição (mV)	-900 (Cd); -700 (Pb)
Tempo de equilíbrio (s)	2
Potencial final após oxidação (mV)	-300 (Cd); -100 (Pb)
Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	5
Passo de potencial (mV)	2

^a Tempo conveniente para lavagem do sistema incluindo os tubos de PTFE e a cela para vazão de 4,0 mL min⁻¹.

2.8.1 - Experimento amperométrico em análise por injeção em fluxo

Visando verificar a possibilidade de empregar a cela de acrílico adaptada para operar sob condição amperométrica com o eletrodo de Hg, foi montado um sistema em fluxo por gravidade, conforme Figura 1.8. Foi utilizada solução de ferricianeto de potássio com concentrações entre 0,25 e 2,0 mmol L⁻¹ e volume de amostra de 85 µL. Como solução transportadora, utilizou-se solução tampão de HAc/NaAc 25 mmol L⁻¹, mantida 60 cm acima da cela de fluxo, propiciando uma vazão de 3,4 mL min⁻¹. O potencial aplicado foi fixado em -100 mV *versus* Ag/AgCl por 1000 s, durante o qual as amostras foram desaeradas, e as injeções efetuadas após a estabilização da corrente de fundo, que ficou ao redor de 60 s.

Figura 1.8 – Esquema utilizado para condução dos experimentos amperométricos. 1 – solução transportadora de HAc/NaAc 25 mmol L⁻¹; 2 – válvula em acrílico para injeção das amostras no fluxo de 3,4 mL min⁻¹; 3 – amostra de K₃Fe(CN)₆ com concentrações entre 0,25 e 2,0 mmol L⁻¹, sendo injetado 85 µL; 4 – sistema de detecção, composto pelo eletrodo de gota de Hg, acoplado à cela de fluxo, eletrodos de referência Ag/AgCl, e auxiliar de Pt em cela de 10 mL; 5 – descarte.

2.9 - Preparo da amostra de vermiculita para o estudo de adsorção

Foi preparada uma suspensão de 10,0 g L⁻¹ da vermiculita moída em água, agitando-se, e retirando-se uma alíquota de 1,00 mL da superfície. Foi repetido o processo, porém retirando-se a alíquota do fundo, sendo ambas recolhidas em pesa-filtro e secas em estufa a 70°C até peso constante. Esses dois experimentos foram repetidos 3 vezes, verificando-se que as massas provenientes das alíquotas retiradas do fundo apresentavam valores sistematicamente maiores, sugerindo que o intervalo do tamanho médio de partículas era muito grande (< 70 µm e > 0,5 µm, conforme ensaio Malvern).

Adotou-se então um procedimento baseado na velocidade de sedimentação das partículas maiores. Transferiu-se 10 g da amostra para uma coluna em vidro de 150 mL dotada de uma torneira. Adicionou-se 125 mL de água desionizada, e agitou-se manualmente por 2 minutos, mantendo-se em repouso por 15 minutos. Foram descartados 25 mL da suspensão através da torneira na parte do fundo da coluna. Após essa etapa, os 100 mL restantes da suspensão foram transferidos para dois tubos de centrifuga em polipropileno de 50 mL, e após centrifugação (2300 rpm, 15 minutos), o sobrenadante foi

descartado, sendo efetuada nova lavagem com 50 mL de água desionizada. Após centrifugação e descarte do sobrenadante, foram adicionados 25 mL de solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à cada tubo, sendo os mesmos mantidos sob agitação durante 30 minutos em uma mesa agitadora horizontal, e submetidos a centrifugação (2300 rpm, 15 minutos). Essa operação foi repetida mais uma vez. A seguir, foram efetuadas mais três lavagens com 40 mL de solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} , sendo os conteúdos de ambos os tubos transferidos para um frasco de vidro e a suspensão resultante avolumada para 100 mL. Determinou-se a concentração através de secagem a 70°C até peso constante, retirando-se uma alíquota conveniente para o preparo de uma suspensão de $10,0 \text{ g L}^{-1}$, tendo essa última o pH ajustado com solução de HNO_3 5% para o valor desejado, e meio iônico em 20 mmol L^{-1} .

Não foi verificada tendência de alíquotas retiradas do fundo, apresentarem massas maiores após secagem, conforme efetuado anteriormente. Foi determinada novamente a distribuição granulométrica através do ensaio Malvern. Na suspensão obtida determinou-se a concentração, e retirou-se uma alíquota conveniente para o preparo de uma suspensão mais diluída, sendo nessa última ajustado o pH com solução de HNO_3 5% para o valor desejado, e meio iônico em $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Devido à ação tamponante das argilas (Sheng e colaboradores, 1999); o ajuste de pH é uma tarefa muito demorada, requerendo horas ou até dias para atingir o valor desejado, conforme constatado na prática.

2.9.1 - Definição da concentração de trabalho da vermiculita

Fases adsorventes de maior CTC, como vermiculitas e montmorilonitas, permitem utilizar concentrações da ordem de 1 ou 2 g L^{-1} . Contudo, esse valor é dependente da faixa de concentração e da capacidade de adsorção com o íon metálico de interesse. Na maioria dos casos, as concentrações dos íons de metais pesados são mais elevadas do que a proposta do presente estudo.

Utilizou-se soluções de Cd(II) nas concentrações de $0,25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (experimento 1) e $2,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (experimento 2), sendo preparadas as suspensões de vermiculita, em 14 tubos de centrífuga de 15 mL em polipropileno, a partir da amostra com $\text{pH} = 7,0$. Em ambos experimentos, empregou-se as seguintes concentrações (g L^{-1}) de vermiculita: 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0. O meio iônico foi ajustado em $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e o volume final mantido fixo em 10,0 mL. Após agitação de 1 hora, foram checados os pHs, verificando-se uma variação entre 6,9 e 7,1 para ambas concentrações de vermiculita. Os 14 tubos foram mantidos sob branda agitação durante 15 horas, sendo então centrifugados

(3000 rpm) durante 10 minutos, e as fases sobrenadantes transferidas para outros 14 tubos. Adicionou-se 50 μL de solução tampão HAc/NaAc 5,0 mol L^{-1} à todos os tubos. Foram preparados padrões em mesma força iônica e proporção de solução tampão, de modo a cobrir a faixa esperada de concentração, sendo então todas as soluções analisadas conforme subitem 2.8.

2.9.2 – Determinação do tempo de equilíbrio de íons Cd(II) ou Pb(II) com suspensão de vermiculita 1,00 g L^{-1}

De acordo com o subitem anterior, foi definido trabalhar com suspensão de vermiculita em concentração 1,00 g L^{-1} . Foram transferidas alíquotas de 1,00 mL de suspensão de vermiculita 10,0 g L^{-1} em meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} com pH previamente ajustado em 7,0; 6,0 ou 5,0 para 24 tubos de centrifuga de 15 mL em polipropileno. Em um grupo de 12 tubos, adicionou-se 8,90 mL de solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} e 0,10 mL de solução de Cd(II) ou Pb(II) 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em KNO_3 20 mmol L^{-1} . Nos demais 12 tubos, adicionou-se 8,00 mL de solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} e 1,00 mL de solução de Cd(II) ou Pb(II) 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em KNO_3 20 mmol L^{-1} , obtendo-se assim concentração de Cd(II) ou Pb(II) de 0,50 e 5,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o primeiro e segundo grupo de tubos respectivamente, e volume final de 10,0 mL nos 24 tubos. O pH foi verificado em todos os tubos e ajustado se necessário com solução de HNO_3 ou KOH 1 mmol L^{-1} , sendo que em nenhum dos casos o volume de solução para ajuste de pH ultrapassou 50 μL . Após o tempo de equilíbrio desejado entre 10 minutos e 6 horas, os frascos foram submetidos à centrifugação durante 10 minutos a 3000 rpm, sendo as frações sobrenadantes transferidas para outros tubos de centrifuga de 15 mL. Adicionou-se 50 μL de solução tampão HAc/NaAc 5,0 mol L^{-1} aos sobrenadantes, sendo determinadas as concentrações de Cd(II) ou Pb(II) remanescente de acordo com o subitem 2.8.

2.9.3 – Capacidade de adsorção da suspensão de vermiculita 1,00 g L^{-1} com íons Cd(II) ou Pb(II)

Esse estudo foi conduzido de modo análogo ao subitem 2.9.2., porém as adições de Cd(II) ou Pb(II), foram efetuadas de forma a proporcionar 14 concentrações iniciais crescentes, na maioria dos casos entre 0,20 e 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, mantendo-se sempre o mesmo

volume final de 10,0 mL. Foram estudados os valores de pH – 7,0; 6,0 e 5,0; e meio iônico de KNO_3 – 2 ou 20 mmol L^{-1} . O tempo de equilíbrio adotado foi de 6 horas, com base nas informações obtidas conforme subitem 2.9.2. As concentrações de Cd(II) ou Pb(II) remanescente foram determinadas conforme subitem 2.8.

Embora os tampões PIPES ou MES 5 mmol L^{-1} testados anteriormente não mostraram interferência na determinação dos sinais de corrente por DPASV; os mesmos aparentemente modificavam o grau de adsorção de Cd(II) ou Pb(II) com a vermiculita. Assim optou-se em ajustar o pH em todos os experimentos de adsorção empregando soluções diluídas de HNO_3 ou KOH , apesar da grande dificuldade experimental.

As análises foram efetuadas em triplicata, sendo cada série de leituras de i_p das amostras intercalada com a série de padrões de concentrações convenientes. Assim cada série de padrões foi analisada três ou quatro vezes; a fim de propiciar uma maior confiabilidade nas medidas efetuadas.

2.10 – Adsorção de AHA e AHBB na suspensão de vermiculita

Uma primeira série de experimentos foi conduzida em batelada, sendo avaliada a influência do pH e força iônica. Utilizou-se concentração de vermiculita de 1,00 g L^{-1} , meio iônico de KNO_3 2; 20 ou 200 mmol L^{-1} , pH entre 4,0 e 8,0 ($\pm 0,1$). Os parâmetros de pH e força iônica das suspensões estoque de vermiculita 10,0 g L^{-1} , AHA e AHBB 1,0 g L^{-1} , foram previamente ajustados para os valores de interesse. Transferiu-se 0,50 mL da suspensão de vermiculita 10,0 g L^{-1} , para tubos de centrifuga de 15 mL, adicionou-se 4,0 mL de solução de KNO_3 e 0,50 mL da suspensão de AHA ou AHBB 1,0 g L^{-1} , todos nas concentrações de KNO_3 e pH de interesse, propiciando concentração de vermiculita = 1,00 g L^{-1} e AHA ou AHBB = 100,0 mg L^{-1} , perfazendo um volume final de 5,0 mL. Os tubos foram mantidos sob agitação branda durante 24 horas, sendo verificados os valores de pH em intervalos regulares e corrigidos se necessário, utilizando solução de HNO_3 ou KOH 1 ou 10 mmol L^{-1} . As suspensões foram centrifugadas durante 10 minutos a 3000 rpm, separando-se e determinando-se as concentrações de AHA ou AHBB remanescentes nas fases sobrenadantes, conforme descrito adiante no subitem 2.10.1.

Estudou-se em uma segunda etapa, a cinética de adsorção de AHA ou AHBB sobre a suspensão de vermiculita 1,00 g L^{-1} , entre 1 e 8 horas, sendo a concentração de AHA ou AHBB de 40,0 mg L^{-1} , o meio iônico de KNO_3 = 20 mmol L^{-1} , pH 5,3 $\pm 0,1$; e volume final totalizando 5,0 mL. Os ajustes de pH, centrifugação, e determinação de AHA ou

AHBB nas fases sobrenadantes foram análogos à primeira série de experimentos. Após separação das suspensões de AHA e AHBB remanescentes, tratou-se a fase sólida com solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} , ajustando-se o pH, se necessário para $5,3 \pm 0,1$. Os tubos foram mantidos sob agitação branda entre 1 e 8 horas, determinando-se as concentrações de AHA ou AHBB dessorvido, conforme subitem 2.10.1.

Outra série de experimentos foi efetuada em valores de pH 5,0; 6,0 e 7,0 ($\pm 0,1$); meio iônico de KNO_3 2,0 ou 20,0 mmol L^{-1} ; vermiculita 1,00 g L^{-1} e concentração de AHA ou AHBB, entre 10,0 e 100,0 mg L^{-1} . Utilizou-se tempo de equilíbrio de 6 horas, e demais condições conforme descrito anteriormente. Essa etapa visou avaliar a influência da concentração de AH. Em paralelo foi conduzido um experimento na ausência de vermiculita com a amostra AHBB, para verificar a quantidade de material que precipita sob as condições de pH, força iônica e centrifugação utilizadas. As concentrações remanescentes foram determinadas conforme subitem 2.10.1.

2.10.1 – Determinação espectrofotométrica de AHA e AHBB

Uma forma simples e rápida para efetuar as determinações das suspensões remanescentes de AHA e AHBB, é o método espectrofotométrico, utilizando injeção em fluxo. Em ensaios semelhantes apresentados na literatura (Schulthess e colaboradores, 1991; Kretzschmar e colaboradores, 1997), visando determinar concentração de substâncias húmicas, é recomendado o comprimento de onda (λ) de 254 nm. Todavia, nos experimentos efetuados foi utilizado KNO_3 para ajuste de força iônica, o qual apresenta forte absorção neste λ ; utilizou-se então $\lambda = 400 \text{ nm}$ (Liu e Gonzalez, 1999).

Nas amostras obtidas conforme subitem 2.10, foi adicionado NaHCO_3 de modo a proporcionar concentração 50 mmol L^{-1} ($\text{pH} \approx 8,7$), visando obter mesmas condições de pH. Foram preparados padrões de AHA e AHBB, entre 20,0 e 100,0 mg L^{-1} , em mesma concentração de NaHCO_3 e KNO_3 das amostras, e solução transportadora de modo similar aos padrões e amostras. Para os ensaios de dessorção, os padrões foram preparados entre 0,5 e 1,0 mg L^{-1} de AHA ou AHBB. O volume de amostra utilizado foi de 200 μL , e a vazão de 2,0 mL min^{-1} . A Figura 1.9, mostra o esquema de injeção em fluxo utilizado nas determinações espectrofotométricas.

Figura 1.9 – Esquema de injeção em fluxo para determinar a concentração de AH. 1 – solução transportadora de NaHCO_3 50 mmol L^{-1} e KNO_3 2, 20 ou 200 mmol L^{-1} ; 2 – bomba peristáltica 3 – tubo contendo amostra ou padrão; 4 – válvula de injeção; 5 – espectrofotômetro ($\lambda = 400 \text{ nm}$), com cela de fluxo em quartzo de caminho ótico de 10 mm ; 6 – descarte.

2.11 – Adsorção de AHBB em suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ - influência no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II)

De acordo com os experimentos efetuados conforme 2.10 e 2.10.1, foi adotada a utilização de AHBB para efetuar a adsorção na superfície da vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$, visando estudar a influência do mesmo no processo de adsorção e ou complexação de íons Cd(II) e Pb(II) . O motivo de utilizar AHBB e não AHA será discutido adiante, bem como a concentração de AHBB de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$. Como houve diferenças consideráveis no processo de adsorção de AHBB sobre a vermiculita em diferentes pHs e força iônica, os estudos de adsorção foram efetuados um a um para cada condição.

Inicialmente preparou-se 500 mL de suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$, contendo $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ de AHBB, tendo sido o pH e força iônica previamente ajustados nos valores desejados (pH – 7,0; 6,0 e 5,0; em KNO_3 20 ou 2 mmol L^{-1}). Essa suspensão foi acondicionada em frasco de polietileno, e mantida sob branda agitação em mesa agitadora horizontal durante seis horas, sendo o pH checado ocasionalmente e ajustado quando necessário com KOH ou HNO_3 10 mmol L^{-1} . A suspensão foi centrifugada durante 30 minutos a 2300 rpm , sendo as fases sobrenadantes descartadas. A fase sólida foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL , utilizando solução de KNO_3 2 ou 20 mmol L^{-1} , de acordo com o experimento, sendo essa nova suspensão homogeneizada, e ajustado o pH como anteriormente para o valor desejado, quando necessário. Foram

transferidos 5,00 mL dessa suspensão, para 14 tubos de centrifuga em polipropileno de 15 mL, adicionando-se à cada tubo um volume de solução de KNO_3 2 ou 20 mmol L^{-1} , de acordo com o experimento, e volumes crescentes de solução de Cd(II) ou Pb(II) , entre 0,2 e 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, totalizando volume final de 10,0 mL. Em seguida utilizou-se o procedimento idêntico ao subitem 2.9.3.

2.12 – Experimentos utilizando colunas de vermiculita

Foram preparadas três colunas de vidro, tendo 5 mm de diâmetro externo, 2,5 mm de diâmetro interno (d.i.) e 70 mm de comprimento. Em uma das pontas foi colocada uma pequena quantidade de lã de vidro, sendo a coluna preenchida com 300 mg de vermiculita bruta (grãos de ≈ 1 mm). O material foi compactado com suaves batidas sobre uma superfície rígida, sendo a outra extremidade fechada com lã de vidro. Em ambas extremidades, foi adaptado tubo de teflon, (d.i. 0,8 mm), conectado através de tubo de Tygon. A Figura 1.10 mostra o esquema de uma coluna.

Figura 1.10 – Coluna em vidro preenchida com vermiculita bruta. 300 mg de grãos ≈ 1 mm, d.i. = 2,5 mm. Nas extremidades foram adaptados tubos de Teflon, d.i.= 0,8 mm.

Em seguida, utilizando uma bomba peristáltica na vazão de $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, foram eluídos através da coluna, os seguintes reagentes: ❶ 5 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} ; ❷ 5 mL de K_2HPO_4 0,25 mol L^{-1} ; ❸ 5 mL de K_2HPO_4 2,5 mmol L^{-1} . O pH das duas últimas soluções, foi previamente ajustado para 7,5. De posse da coluna tratada, foram iniciados os experimentos de adsorção de alguns íons metálicos.

2.12.1 - Estudo de remoção de íons Cd(II) e Pb(II)

Foram preparadas soluções de íons Cd(II) e Pb(II) 0,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em KNO_3 20 mmol L^{-1} , contendo K_2HPO_4 2,5 mmol L^{-1} em pH 7,5. Ambas soluções foram eluídas separadamente através da coluna, empregando uma bomba peristáltica a vazão 1,7 mL

min^{-1} , sendo recolhido um volume de 50,0 mL, seguido de 5,00 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} para dessorver os analitos. Ambas soluções foram coletadas em balões volumétricos, e as colunas recuperadas conforme subitem 2.12 para posterior uso. O efluente ácido foi analisado de acordo com subitem 2.12.2. Novos experimentos foram efetuados de modo similar, porém com as soluções de Cd(II) e Pb(II) em concentração de 0,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A fim de verificar a possibilidade de diminuir o tempo de análise, foram efetuados experimentos com vazões mais elevadas durante a eluição das soluções de Cd(II) e Pb(II) , bem como na etapa de dessorção com o HNO_3 2 mol L^{-1} . Contudo, não foi dada continuidade à esse procedimento, pois para íons Cd(II) as % de recuperação foram significativamente menores quando comparadas com aquelas obtidas em vazão de 1,7 mL min^{-1} , na etapa de adsorção do analito. Para a dessorção com HNO_3 não foi observada diferença nos resultados. Para íons Pb(II) as % de recuperação observadas foram menores para as maiores vazões na etapa de dessorção com HNO_3 , sendo indiferente durante o passo de eluição da amostra.

Foi investigada a ocorrência de lixiviação, após o processo de adsorção dos analitos. Para tal efetuou-se o processo de adsorção de Cd(II) ou Pb(II) 0,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, porém antes de dessorver os mesmos eluiu-se através da coluna, 50,0 mL de solução de KNO_3 20 ou 200 mmol L^{-1} , cujo valor de pH se situava ao redor de 5,6; pois não houve adição de K_2HPO_4 . Os extratos ácidos foram analisados conforme subitem 2.12.2.

Uma última série de experimentos foi conduzida, sendo a etapa de adsorção idêntica às anteriores. Na etapa de dessorção, foram coletadas alíquotas de 1,00 em 1,00 mL, a fim de verificar a possibilidade de utilizar menores volumes de HNO_3 2 mol L^{-1} , objetivando aumentar o fator de pré concentração.

2.12.2 – Análises dos efluentes de Cd(II) e Pb(II) empregando DPASV em fluxo contínuo como sistema de detecção

Uma alíquota de 0,50 mL foi retirada de cada um dos extratos ácidos de 5,00 mL, obtidos conforme subitem 2.12.1; e diluída para 5,00 mL, sendo adicionada solução tampão de HAc/NaAc 5 mol L^{-1} , de modo a proporcionar concentração de 0,25 mol L^{-1} . Essa etapa de diluição é necessária, pois a acidez é muito elevada para utilizar o sistema de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV), sobretudo por trabalhar com gota pendente de Hg. As análises foram efetuadas conforme descrito no subitem 2.8.

2.12.3 - Estudo de remoção de outros íons empregando espectrometria de absorção atômica como sistema de detecção

De modo análogo aos subitens 2.12 e 2.12.1, foram efetuados processos de adsorção dos íons Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) e Ni(II) porém em concentrações de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos nos meios de KNO_3 2 ou 20 mmol L^{-1} , e KNO_3 20 mmol L^{-1} na presença de ácido húmico da Aldrich (AHA) $5,0$ ou $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, todos em solução tampão de K_2HPO_4 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. A vazão foi mantida em $1,7 \text{ mL min}^{-1}$, em ambas etapas de adsorção ou dessorção com HNO_3 2 mol L^{-1} . Uma outra série de experimentos foi efetuada em paralelo, porém com todos os íons juntos em concentração $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ cada um. Foi preparada uma prova em branco, a qual consistiu em eluir pela coluna, a solução de KNO_3 2 ou 20 mmol L^{-1} e KNO_3 20 mmol L^{-1} na presença de AHA $5,0$ ou $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, todos em solução tampão de K_2HPO_4 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, seguido da dessorção com o HNO_3 2 mol L^{-1} . Foram preparados cinco padrões em meio HNO_3 2 mol L^{-1} , com concentrações entre $2,0$ e $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Nos casos dos íons Cd(II) e Zn(II) cujas concentrações limites são inferiores, conforme a Lei de Lambert e Beer, o cabeçote do queimador foi posicionado em ângulo de aproximadamente 30° em relação ao feixe de luz proveniente da lâmpada de cátodo oco, visando reduzir o caminho ótico. Parte do volume das quatro provas em branco foi destinado a checar se havia interferência de matriz com cada um dos metais. A chama utilizada foi ar-acetileno, e os comprimentos de onda (nm) foram: Cd - 228,8; Pb - 217,0; Cu - 324,7; Zn - 213,9; Mn - 279,5; Ni - 232,2.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterização dos ácidos húmicos da Aldrich e de Barra Bonita

Seguem algumas informações de ambas amostras, referentes a estudos anteriores (Abate, 1998; Masini e colaboradores, 1998; Abate e Masini, 1999). A Tabela abaixo mostra a caracterização parcial da amostra de ácido húmico (AH) obtido a partir de sal sódico da marca Aldrich (AHA); e do AH extraído de sedimento do reservatório de Barra Bonita (AHBB).

Tabela 1.6 - Análise elementar, teor de cinzas e relação E4/E6.

amostra	C (%)	H(%)	N(%)	C/H	C/N	E4/E6	cinzas (%)
AHBB	54,1	4,7	4,8	11,5	11,3	5,8	1,3±0,1
AHA	55,3	4,5	0,77	12,3	71,8	6,2	4,3±0,2

AHA = ácido húmico da Aldrich; AHBB = ácido húmico extraído do sedimento de Barra Bonita.

De um modo geral os resultados são similares, exceto o teor de N, de 4,8% para AHBB, frente a 0,77% para AHA, o que fornece relações C/N de 11,3 e 71,8 para AHBB e AHA, respectivamente. Essa diferença pode estar relacionada com o material precursor de AHBB que é constituído principalmente por fitoplâncton, elevando consideravelmente o teor de N. AHBB apresenta relação E4/E6 ligeiramente inferior a AHA, sugerindo ser um material mais humificado, ou seja, a macromolécula deve ter maior nível de condensação de aromáticos (Stevenson, 1994), contudo, a diferença de 0,4 unidade é pouco pronunciada, não permitindo concluir essa observação.

O conteúdo de grupos carboxílicos ionizáveis (mmol g^{-1}) para AHA e AHBB é de $3,64 \pm 0,08$ e $3,05 \pm 0,06$; respectivamente, para valores de pK_a inferiores a 7 e de $1,3 \pm 0,2$ e $1,55 \pm 0,08$, para grupos fenólicos e amínicos, de pK_a superior a 7 (Abate, 1998). Essa distinção é efetuada por titulação potenciométrica, sendo os dados tratados utilizando funções de Gran modificadas (Masini, 1993; Masini e colaboradores, 1998). Os valores obtidos são coerentes com aqueles comumente reportados na literatura (Buffle, 1988).

Um estudo efetuado por titulação potenciométrica visando a determinação da capacidade de complexação para AHA e AHBB revelou grande semelhança para ambas amostras, para os valores de constantes de estabilidade, bem como para as capacidades de

complexação. A ordem de afinidade obtida foi: $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)} \cong \text{Zn(II)}$. O valor mais elevado de capacidade de complexação observado foi para íons Pb(II) com AHA da ordem de $2,9 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que íons Cd(II) com AHBB apresentou o menor valor, ao redor de $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$. A ordem de capacidade de complexação observada foi a seguinte: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} \cong \text{Zn(II)}$. Os resultados detalhados são mostrados nas referências Abate (1998) e Abate e Masini (1999).

3.2 - Distribuição de massa molar aparente

A determinação foi baseada na comparação com uma curva de calibração obtida através de proteínas globulares, ou seja, admite-se semelhança estrutural entre o ácido húmico e as proteínas. Esta consideração é uma aproximação, uma vez que em pH 9,2 a maior parte dos sítios ionizáveis do AH encontra-se dissociada, e a acumulação de cargas negativas leva à repulsão eletrostática, de modo que as macromoléculas podem assumir uma conformação tendendo a linearidade, ao contrário da conformação esférica das proteínas globulares, e por isso adotou-se a expressão massa molar aparente. Portanto a interpretação dos resultados desse tipo de experimento deve ser avaliada com cautela. A Figura 1.11 mostra as curvas de eluição da dextrana azul e dos padrões de proteínas globulares e a Figura 1.12 a curva de calibração obtida. A vazão medida ao longo de todas as determinações foi $0,718 \pm 0,006 \text{ mL min}^{-1}$.

Figura 1.11 - Perfis de eluição dos padrões de proteínas e da dextrana azul. pH = 9,20 (borato 1 mmol L^{-1} /NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Na Figura 1.11, cada cor representa uma eluição diferente, onde se pode observar uma boa separação entre cada padrão. A curva obtida plotando-se o log da massa molar em função dos valores médios de V_e/V_0 obtidos para os quatro padrões, apresentam boa correlação conforme Figura 1.12.

O ácido húmico de Barra Bonita (AHBB) apresenta importante contribuição de massas molares em toda a faixa de calibração da coluna, enquanto o da Aldrich (AHA) não apresenta contribuições de massa molar aparente na região entre 15 e 66 kD, observando-se apenas contribuições com valores < 12 kD. As duas curvas estão representadas na Figura 1.13.

Figura 1.12 - Curva de calibração das proteínas globulares. As massas molares dos padrões são fornecidas pela Sigma Chemical Company. V_e = volume de eluição de cada um dos padrões; V_0 = volume de eluição da dextrana azul; os valores de $(V_e - V_0)/V_0$ representam a média de três determinações.

Figura 1.13 - Curvas de eluição das amostras de AHA e AHBB. pH = 9,20 (borato 1 mmol L⁻¹ / NaCl 0,1 mol L⁻¹).

O primeiro pico mais agudo de ambas amostras de AH, apresenta volume de eluição muito próximo ao valor da dextrana azul, sendo, portanto difícil considerar o valor obtido, podendo-se apenas inferir que se trata de um alto valor de massa molar aparente, em função do baixo volume de eluição, pois as maiores moléculas eluem mais rapidamente, conforme observado para a dextrana azul.

Para as bandas mais largas, a distribuição de massa molar aparente obtida para AHA e AHBB apresentaram máximos de contribuição em $3,11 \pm 0,09$ e $3,7 \pm 0,1$ kD, obtidos pela média de três experimentos. O estudo de Kim e colaboradores (1990) empregando a técnica de GPC, apresentou M.M. de 8 kD para o ácido húmico da Aldrich, ou seja, bem superior ao valor do presente trabalho; enquanto diversas amostras de AH extraídas de sedimento de lago (Klavins e Apsite, 1997) apresentaram valores entre 3,85 e 6,20 kD. Após a eluição das amostras de AH pela coluna de Sephadex, observou-se ligeira coloração característica de AH na mesma, sendo indicativo de retenção de parte das moléculas. Após sucessivas passagens de eluente, não houve desenvolvimento de absorção na região do UV indicando que o material retido não influenciou as análises posteriores o que, contudo, não significa que a superfície da fase estacionária não tenha sido alterada.

3.3 – Condições para efetuar os estudos de complexação em modo estático

3.3.1 - Escolha da técnica de pulso diferencial (DPASV) ou onda quadrada (SWASV)

A Figuras 1.14 e 1.15 mostram três curvas analíticas efetuadas por DPASV e SWASV, respectivamente.

Figura 1.14 - Curvas analíticas para íons Cd(II) por DPASV. 5,0 mL de solução de KNO₃ 0,02 mol L⁻¹ titulado com [Cd(II)] = 10⁻⁵ mol L⁻¹; tempo de deposição = 120 s; atmosfera inerte de N₂-UP. pH ao redor de 6,0 no início e final de cada titulação.

Figura 1.15 - Curvas analíticas para Cd(II) por SWASV. Condições conforme Figura 1.14.

Conforme Figura 1.14, as três curvas são similares, e apresentam bons coeficientes de correlação. Contudo, as equações de reta obtidas diferem o suficiente para causar desvios consideráveis nos resultados. $i_1 = 593,58.[Cd(II)] + 8,129$; $i_2 = 529,28.[Cd(II)] + 11,271$ e $i_3 = 514,87.[Cd(II)] + 29,533$.

Nota-se um grande ganho de sinal pela técnica de onda quadrada, em relação aos valores de i_p obtidos por pulso diferencial de acordo com a Figura 1.15, bem como, coeficientes de correlação melhores que 0,999. Porém o problema em relação à variação no coeficiente angular persistiu, conforme as equações de retas obtidas: $i_1 = 2409,8.[Cd(II)] - 19,685$; $i_2 = 1807,2.[Cd(II)] + 28,666$ e $i_3 = 2113,6.[Cd(II)] - 19,214$.

Embora os sinais de correntes de pico (i_p) para uma mesma concentração sejam muito superiores por SWASV e o tempo de varredura bem menor, a técnica de DPASV mostrou resultados mais satisfatórios, principalmente na determinação das i_p . O nível de ruído dos voltamogramas por SWASV foi muito elevado em baixas concentrações de Cd(II) ou Pb(II), o que dificultou obter os sinais de i_p . Adotou-se a técnica de DPASV, sendo todas as análises efetuadas sob atmosfera inerte de N_2 -UP.

Determinou-se o tempo de equilíbrio com suspensão de AHA, dentro da cela de titulação em sequência. Os perfis obtidos são mostrados nas Figuras 1.16 e 1.17 para Cd(II) e Pb(II) respectivamente.

Figura 1.16 - Tempo de equilíbrio de íons Cd(II) com AHA 10,0 mg L⁻¹. 0,2; 0,5 e 0,9 denotam a concentração em $\mu\text{mol L}^{-1}$; meio de KNO_3 20 mmol L⁻¹; $t_d = 120$ s; pH = 6,0.

Figura 1.17 - Tempo de equilíbrio de íons Pb(II) com AHA 10,0 mg L⁻¹. 2,4; 4,5; 8,3 e 11,5 denotam a concentração em μmol L⁻¹; meio de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹; t_d = 60s; pH = 5,5.

Em ambas Figuras, observa-se que o sistema entra em equilíbrio rapidamente, pois não existe tendência de queda de sinal de corrente em nenhuma das três séries. Os valores de pH a cada adição se situaram entre 6,00 e 6,15 para íons Cd(II) e de 5,3 a 5,5 para íons Pb(II). Esse teste de tempo de equilíbrio indicou ser possível trabalhar com titulação seqüencial, sem a necessidade de efetuar os experimentos em batelada. Embora os valores de pH não oscilaram muito, optou-se em testar as soluções tampão de MES e PIPES visando uma melhor confiabilidade no sistema.

3.3.2 - Avaliação da solução tampão de MES

A solução tampão de MES 5,0 mmol L⁻¹ foi testada a fim de verificar alguma possível alteração dos sinais de i_p . As Figuras 1.18 e 1.19 mostram, respectivamente, o comportamento de íons Cd(II) e Pb(II).

Figura 1.18 - Influência do tampão MES 5,0 mmol L⁻¹ no sinal de íons Cd(II). A = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹; B = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹ / MES 5,0 mmol L⁻¹; C = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹ e 20,0 mg L⁻¹ de AHA; D = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹ / MES 5,0 mmol L⁻¹ e 20,0 mg L⁻¹ de AHA. Tempo de deposição = 120 s; técnica DPASV. O pH em todas as situações foi ajustado em 6,00±0,05.

Figura 1.19 - Influência do tampão MES 5,0 mmol L⁻¹ no sinal de íons Pb(II). A = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹; B = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹ / MES 5,0 mmol L⁻¹; C = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹ e 10,0 mg L⁻¹ de AHA; D = solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹ / MES 5,0 mmol L⁻¹ e 10,0 mg L⁻¹ de AHA. Tempo de deposição = 60s; técnica DPASV. O pH em todas as situações foi ajustado em 5,50±0,05.

Pode-se constatar que não houve variação significativa nos sinais de i_p , tanto para o eletrólito suporte como para a suspensão de AHA, na presença de MES 5,0 mmol L⁻¹, para íons Cd(II). Para íons Pb(II), pode-se verificar uma pequena tendência de diminuição de i_p , na presença do MES, contudo, não chega a inviabilizar a utilização desse tampão. Embora não mostrados, os valores de potenciais de pico (E_p), praticamente não apresentaram variação, em ambos os casos. Estes resultados indicam que eventuais complexos formados por Cd(II) e Pb(II) com MES são lábeis na escala de tempo do experimento por DPASV. Assim, optou-se por realizar as titulações de AHA e AHBB utilizando essa solução tampão, de forma a facilitar o controle de pH. Para a solução tampão de PIPES, embora não mostrados os resultados, constatou-se comportamento similar ao MES, indicando que poderia ser utilizada no controle de pH.

3.3.3 - Coeficientes de difusão dos complexos de AH com Cd(II) e Pb(II)

As Figuras 1.20 e 1.21 mostram os segmentos de reta necessários para a determinação dos coeficientes de difusão dos complexos (D_{ML}) das amostras AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II) respectivamente.

Figura 1.20 - Determinação dos coeficientes de difusão de íons Cd(II) com AHA e AHBB. Tempo de deposição = 180 s (DPASV); pH = 5,00±0,05, mantido com MES 5,0 mmol L⁻¹; (◇) solução de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹; (□) AHA - 64,0 mg L⁻¹; (Δ) AHBB - 64,0 mg L⁻¹. AHA e AHBB em meio de KNO₃ 20,0 mmol L⁻¹.

Figura 1.21 - Determinação dos coeficientes de difusão de íons Pb(II) com AHA e AHBB. Demais informações conforme Figura 1.20.

Para tal, empregou-se a expressão $i_p' = B\bar{D}^r C_M$ de acordo com a equação 1.23, na qual o valor de $B\bar{D}^r$ corresponde ao coeficiente angular conforme as Figuras 1.20 e 1.21, onde adotou-se o valor de $r = 1/2$. Efetuando-se a relação $B\bar{D}^r / (D_M)^{1/2}$ na ausência de matéria húmica, obtém-se o valor de B , para $D_{Cd} = 7 \times 10^{-6}$ e $D_{Pb} = 8 \times 10^{-6}$ (cm² s⁻¹). De posse do valor de B , e dos valores de $B\bar{D}^r$ na presença de AH, determinou-se o valor de D_{ML} pela relação $B(\bar{D}^r)^2 / B$, sendo esse último B na ausência de AH. Os valores obtidos para D_{ML} (cm² s⁻¹): $D_{PbL}(AHA) = 2,7 \times 10^{-7}$; $D_{PbL}(AHBB) = 1,3 \times 10^{-7}$; $D_{CdL}(AHA) = 2,7 \times 10^{-6}$; $D_{CdL}(AHBB) = 6,9 \times 10^{-7}$. Essa determinação foi conduzida utilizando-se maior tempo de deposição (180 s), pois caso contrário não seria possível detectar sinal de i_p , face a necessidade de manter alta a relação C_L/C_M durante o experimento.

Como o valor de D_{ML} é principalmente devido ao ligante e considerando que o tamanho e as conformações dos complexos de Cd(II) e Pb(II) são similares, os valores para os complexos com ambos os íons deveriam ser semelhantes. Contudo, em função da estabilidade termodinâmica dos complexos de Cd(II) serem menores, a $[Cd(II)]$ livre não é desprezível, contribuindo significativamente para os valores de i_p obtidos. Assim assumiu-se utilizar o valor de D_{CdL} igual àquele obtido para D_{PbL} , que é um critério adotado por outros autores (Pinheiro e colaboradores, 1994).

3.3.4 – Efeito da matéria orgânica adsorvida e saturação superficial

A fim de discriminar a saturação dos sítios complexantes na superfície do eletrodo, da complexação dos sítios no seio da solução, o tempo de deposição foi aumentado para relações constantes de C_L/C_M (Bugarin e colaboradores, 1994). A Figura 1.22 mostra como variaram os sinais de i_p^L e E_p^L em função do tempo de deposição (t_d) e da concentração de Cd(II) ou Pb(II).

Figura 1.22 – Influência do t_d e da concentração de Pb(II) e Cd(II). Pb(II) - A e B, pH = 5,5; Cd(II) - C e D, pH = 6,0; i_p - A e C e E_p B e D, para a amostra de AHBB 20,0 ou 10,0 mg L^{-1} para Cd(II) e Pb(II) respectivamente. Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) 0,2 ($\square$); 0,4 (Δ); 1,0 ($\circ$) e 4,5 ($\diamond$) – íons Pb(II) e 0,2 ($\square$); 0,5 (Δ); 1,0 ($\circ$) e 2,0 ($\diamond$) – íons Cd(II). Meio KNO_3 20 mmol L^{-1} em solução tampão de MES 5 mmol L^{-1} .

De acordo com a Figura 1.22 A e C, verifica-se comportamento linear em todas as situações, indicando não haver saturação dos sítios complexantes na superfície do eletrodo ou no seio da solução nas condições usadas em todos os experimentos, ou ocorreu em

menores t_d . Isso sugere que i_p^L é diretamente proporcional a quantidade de metal reduzido na gota de Hg, ou seja, é representativa dos parâmetros de complexação no seio da solução.

Conforme Figura 1.22 B e D, verifica-se uma tendência dos valores de E_p^L serem deslocados para valores mais positivos com o aumento do t_d , ou seja, com o aumento da concentração de M na superfície do eletrodo (C_M^0). Para pequenos valores da relação C_M/C_L ou C_M^0/C_L , o excesso de ligante facilita a oxidação do metal devido ao efeito de complexação, resultando em valores mais negativos de E_p^L . Conforme aumenta a concentração livre do íon no seio da solução (M) ou na superfície do eletrodo (M^0), E_p^L torna-se mais positivo, tendendo ao valor de E_p na ausência de ligante, o que é claramente mostrado na Figura 1.22 B e D. De acordo com Pinheiro e colaboradores (1994), para uma situação de cobertura incompleta da gota de Hg pelo ligante, E_p^L ficaria mais negativo com o aumento do t_d . Conforme os autores, esse comportamento é devido a maiores graus de cobertura da superfície do eletrodo que ocorre com a elevação do t_d , aumentando a concentração de ligante adsorvido. No presente trabalho os valores observados para E_p^L sempre tenderam a valores mais positivos, sugerindo uma cobertura completa da gota de Hg pela matéria orgânica, sob as condições experimentais utilizadas.

3.4 - Curvas de complexação entre AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II) em modo estático

O objetivo inicial seria estudar os íons Cd(II) e Pb(II) em meio iônico de KNO_3 20,0 mmol L⁻¹ e pH 5,0 e 6,0, com AHA e AHBB nas menores concentrações possíveis. Todavia, para os experimentos com íons Cd(II) em pH 6,00, não foi obtida linearidade em maiores concentrações. Assim optou-se em conduzir o estudo em uma janela analítica mais estreita. Para íons Pb(II) em pH 6,00, mesmo em baixas concentrações, o sinal foi diminuindo, sugerindo efeito de hidrólise, possivelmente devido a formação da espécie $[Pb(OH)]^+$. Assim optou-se por executar o estudo com íons Pb(II) em pH = 5,50 e 5,00, o que permitiu obter linearidade e coerência. Tanto para Cd(II) como para Pb(II), esses efeitos observados foram independentes da presença de AH ou da solução tampão. Para os experimentos com Cd(II), foi necessário utilizar uma concentração de AH mais elevada (20,0 mg L⁻¹), pois o efeito de complexação foi pouco pronunciado, ao passo que com íons

Pb(II), pôde-se trabalhar com $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 1.23 mostra como variaram os valores de i_p e E_p para AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II).

Figura 1.23 – Variação de i_p e E_p na ausência e na presença de AH. (A) e (B) mostram respectivamente a titulação de AHA e AHBB com Pb(II); (C) e (D) mostram respectivamente a titulação de AHA e AHBB com Cd(II); todos em meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} e MES 5 mmol L^{-1} em pH $5,00 \pm 0,05$. i_p (Δ) e E_p ($\diamond$) – ausência de AH e i_p ($\square$) e E_p ($\circ$) – em meio de AH 10 mg L^{-1} para as titulações com Pb(II) e 20 mg L^{-1} para Cd(II).

Pode-se verificar pelos sinais de i_p que o efeito de complexação da amostra de AHBB é mais pronunciado para ambos os íons estudados; sendo que íons Pb(II) exibem uma capacidade de complexação (C_c) bem superior à íons Cd(II). O princípio da determinação de C_c assume que i_p^L é relacionado com a concentração de metal livre em solução contendo somente o íon metálico livre, M , e complexos inertes ML . Nesses casos, assumindo a formação de complexos muito estáveis, i_p^L deveria ser igual a zero em qualquer concentração C_M inferior a $[L]_t$ ou C_c . Após todos os sítios complexantes estarem saturados com M , a inclinação da curva de titulação mudaria, ficando paralela à curva de calibração, permitindo obter $[L]_t$. Conforme Figura 1.23, em nenhum dos casos, é atingida

essa condição. Duas interpretações são possíveis para essas curvas de titulação (Buffle, 1988; van Leeuwen e colaboradores, 1989):

- ❶ Os complexos são inertes, porém de baixa estabilidade termodinâmica, então em qualquer ponto da curva de titulação, e particularmente quando $C_M \approx [L]_t$, $[M]$ deixa de ser desprezível devido aos baixos valores das constantes de estabilidade dos complexos ML .
- ❷ Os complexos são lábeis e termodinamicamente estáveis, porém devido às propriedades macromoleculares das substâncias húmicas, os complexos possuem $D_{ML} \ll D_M$, então: $i_p^L / i_p = (\bar{D} / D_M)^{1/2} < 1$ para $C_M < [L]_t$. Nesse caso a curva nunca tende a uma linha horizontal mesmo em valores muito baixos da relação $C_M / [L]_t$.

No caso de complexos inertes, os valores de E_p^L seriam independentes de C_M e igual a E_p . Por outro lado para complexos lábeis, E_p^L é sempre mais negativo que E_p , tendendo a E_p a medida que C_M aumenta, com i_p^L / i_p tendendo a um valor constante (Buffle, 1988; van Leeuwen e colaboradores, 1989). Conforme Figura 1.23, as curvas de titulação e os valores de E_p em função de C_M sugerem que os complexos de Pb(II) e Cd(II) com AHA e AHBB são lábeis com $D_{ML} < D_M$, em toda a faixa de concentração estudada, visto que i_p^L / i_p é menor que 1, enquanto E_p^L tende a E_p com a elevação de C_M . Os valores de ΔE_p^L observados para Pb(II) foram maiores que aqueles obtidos para Cd(II), indicando uma estabilidade termodinâmica mais elevada de íons Pb(II) com ambas amostras de AH, sendo concordante com a literatura (Pinheiro e colaboradores, 1994).

3.4.1 - Determinação dos parâmetros de complexação

Embora as condições utilizadas para Cd(II) e Pb(II) tenham sido diferentes, sendo a abrangência do grau de ocupação dos sítios - $\log \theta$ ($\theta = [ML]/C_L$) muito maior para Pb(II), pode-se verificar que para valores similares de $\log \theta$, os valores de $\log \bar{K}$ e $\log K_{DEF}$ são significativamente menores para o estudo com Cd(II), de acordo com a Figura 1.24 que mostra as curvas obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) com AHA e AHBB, ilustrando a variação do $\log K_{DEF}$ e $\log \bar{K}$ em função do $\log \theta$, os quais foram obtidos de acordo com as equações 1.19 e 1.21 respectivamente (página 28). Os perfis das curvas apresentam boa similaridade com outros estudos de ácidos húmicos (Pinheiro e colaboradores, 1994; Bugarin e colaboradores, 1994; Murimboh e colaboradores, 2000).

Figura 1.24 - Variação do $\log K_{\text{DEF}}$ e $\log \bar{K}$ em função do $\log \theta$ para AHA ou AHBB com íons Cd(II) ou Pb(II). Essa curva é referente ao tratamento dos dados das curvas de titulação com AHA ou AHBB conforme Figura 1.23. Os símbolos preenchidos denotam $\log \bar{K}$, e os vazios o $\log K_{\text{DEF}}$. (●○) pH 6 para AHA-Cd(II) ou pH 5,5 para AHA-Pb(II); (■□) pH 5 para AHA-Cd(II) ou AHA-Pb(II); (◆◇) pH 6 para AHBB-Cd(II) ou pH 5,5 para AHBB-Pb(II); (▲△) pH 5 para AHBB-Cd(II) ou AHBB-Pb(II).

Para íons Cd(II), pode-se verificar uma maior estabilidade dos complexos formados com AHBB frente àqueles formados com AHA em pH 6 e uma pequena superioridade em pH 5,0. A elevação de uma unidade de pH aumenta a estabilidade para ambos complexos formados com AHA ou AHBB.

Os complexos formados por íons Pb(II) com AHA ou AHBB em pH 5,0 são bastante similares. Com o aumento no valor de pH para 5,5 ambos $\log K_{\text{DEF}}$ e $\log \bar{K}$ exibem um aumento a um dado valor constante de $\log \theta$. Para AHA foi observado uma diminuição nos valores de $\log K_{\text{DEF}}$ e $\log \bar{K}$ com a elevação do pH, o que aparentemente é incoerente, haja visto que o aumento de pH gera uma menor competição com prótons H^+ resultando em um aumento na disponibilidade de sítios para ocorrer o processo de complexação. Existe a possibilidade de ocorrer modificações conformacionais, as quais favoreceriam o processo de complexação de íons Pb(II) com AHA em pH 5,0.

Outro parâmetro importante que pode ser obtido nesse tipo de tratamento de dados é o grau de heterogeneidade (Γ), obtido a partir do coeficiente angular da curva $\log \theta$ em função do $\log K_{\text{DEF}}$, de acordo com a equação 1.27 na página 30 (Pinheiro e colaboradores,

1994). Para um ligante simples, $\Gamma = 1$, e a medida que aumenta a heterogeneidade do ligante, esse valor diminui, tendendo à zero, sendo que em sistemas naturais, Γ oscila entre 0,3 e 0,7 (Pinheiro e colaboradores, 1994). A Tabela 1.7 mostra os resultados obtidos para $\log K_{\text{DEF}}^0$ ($\log K_{\text{DEF}}$ quando $\log \theta = 1$); Γ e $\log \theta$.

Tabela 1.7 - Parâmetros^a de complexação obtidos empregando a função de equilíbrio diferencial. Condições conforme Figuras 1.23 e 1.24.

Ion metálico							
Pb(II)				Cd(II)			
AH	pH	Γ	$\log K_{\text{DEF}}^0$	$\log \theta$	Γ	$\log K_{\text{DEF}}^0$	$\log \theta$
AHBB	5,0	$0,69 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,3$	-1,7 a -0,7	$0,95 \pm 0,05$	$4,1 \pm 0,3$	-3,1 a -1,5
AHBB	5,5	$0,55 \pm 0,08$	$5,8 \pm 0,5$	-1,3 a -0,4	-	-	-
AHBB	6,0	-	-	-	$0,86 \pm 0,01$	$4,7 \pm 0,2$	-3,1 a -1,5
AHA	5,0	$0,47 \pm 0,02$	$4,9 \pm 0,1$	-1,4 a -0,5	$0,94 \pm 0,02$	$3,4 \pm 0,3$	-3,1 a -2,5
AHA	5,5	$0,80 \pm 0,07$	$5,4 \pm 0,5$	-1,8 a -0,6	-	-	-
AHA	6,0	-	-	-	$0,85 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,3$	-3,1 a -1,5

^a média de três experimentos

A faixa de $\log \theta$ possível de ser estudada para Cd(II) foi entre -3,1 e -1,5, enquanto para íons Pb(II) se situou entre -1,8 e -0,4. As concentrações de AH 10 e 20 mg L⁻¹ para íons Pb(II) e Cd(II) respectivamente corresponde a aproximadamente 5 e 10 mg L⁻¹ de carbono orgânico dissolvido, que é típica de águas naturais ricas em matéria orgânica. Sob essa condição não foi possível computar as funções DEF para complexos com Pb(II) para $\log \theta < -1,8$, devido a falta de exatidão e precisão das medidas de i_p^L , ocasionada pela formação de complexos de elevada estabilidade, com a aparente tendência de formação de complexos inertes nessa faixa de relação C_L/C_M . Para a faixa de $\log \theta$ estudada com íons Pb(II), íons Cd(II) exibiram complexos muito fracos mostrando relações i_p^L/i_p tendendo a unidade, não sendo também possível obter as funções DEF.

3.4.2 - Tratamento de dados empregando o método de Scatchard

O tratamento de dados por esse processo foi aplicado em paralelo ao método empregando as funções de equilíbrio diferencial. Foram utilizadas as mesmas titulações de acordo com a Figura 1.23, e os gráficos são mostrados na Figura 1.25.

Figura 1.25 - Gráficos de Scatchard para a amostra AHBB com íons Cd(II) ou Pb(II). Essa curva é referente ao tratamento dos dados das curvas de titulação com AHA ou AHBB conforme Figura 1.23. (○) pH 6 para AHA-Cd(II) ou pH 5,5 para AHA-Pb(II); (□) pH 5 para AHA-Cd(II) ou AHA-Pb(II); (◇) pH 6 para AHBB-Cd(II) ou pH 5,5 para AHBB-Pb(II); (△) pH 5 para AHBB-Cd(II) ou AHBB-Pb(II).

Pode-se verificar que a capacidade complexante total (C_c) representada por $[L]_t$, para os íons Pb(II), é superior à $[L]_t$ para íons Cd(II), e por esse motivo as titulações foram conduzidas com $C_{AH} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o Cd(II) e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o Pb(II). Verifica-se a presença de uma classe de sítios complexantes ($j = 1$), para íons Cd(II) nas condições estudadas e duas classes ($j = 2$) para íons Pb(II), com exceção do estudo em pH 5,5 para AHA-Pb(II). Essa diferença é evidenciada pela mudança de inclinação observada para íons Pb(II), de acordo com a Figura 1.25. Isso confirma o alto valor no parâmetro de heterogeneidade (Γ) para íons Cd(II) conforme Tabela 1.7, o que corrobora a elevada

homogeneidade dos sítios para Cd(II) em relação aos íons Pb(II). Os resultados de $\log K$ e $[L]_t$ obtidos conforme equação 1.18 (página 27) são mostrados na Tabela 1.8, sendo expressos em μmol de Cd(II) ou Pb(II) por grama de AH.

Tabela 1.8 - Parâmetros^a de complexação entre AHA e AHBB com Cd(II) e Pb(II) obtidos pelo método de Scatchard. Condições conforme Figuras 1.23 e 1.25.

Cd	<i>j</i>	pH 5,0		pH 6,0 (Cd) / pH 5,5 (Pb)	
		$[L]_t (\mu\text{mol g}^{-1})$	$\log K$	$[L]_t (\mu\text{mol g}^{-1})$	$\log K$
AHBB	1	52 ± 2	$6,18 \pm 0,03$	97 ± 8	$6,7 \pm 0,1$
AHA	1	-	-	87 ± 2	$6,24 \pm 0,06$
Pb					
AHBB	1	537 ± 79	$6,6 \pm 0,1$	869 ± 91	$6,76 \pm 0,12$
	2	$998^b \pm 45$	$6,0 \pm 0,1$	$1215^b \pm 35$	$6,25 \pm 0,06$
AHA	1	586 ± 36	$6,5 \pm 0,1$	-	-
	2	$984^b \pm 15$	$5,86 \pm 0,09$	870 ± 60	$6,3 \pm 0,2$

^a média de três experimentos; ^b ($j = 1 + j = 2$)

Embora seja mostrada a regressão para a curva obtida pelo estudo entre Cd(II) e AHA em pH 5,0 conforme Figura 1.25; o ajuste foi muito ruim e incoerente, sendo a curva praticamente paralela ao eixo da abscissa. Isso ocorreu devido à fraca interação nessa condição de pH, não sendo possível obter o resultado conforme Tabela 1.8. Para AHBB observa-se que os valores de $[L]_t$ e $\log K$ são superiores em pH 6,0 como seria esperado, e são bastante próximos para o estudo com AHA.

Para íons Pb(II), os valores de $[L]_t$ e $\log K$ são similares para ambas amostras em pH 5,0 e superiores em pH 5,5. Para a amostra AHA, foi observada uma menor capacidade de complexação em pH 5,5; além da presença de apenas uma classe de sítios, o que conforme explanado no subitem 3.4.1 é um resultado incoerente.

A capacidade complexante e a presença de apenas uma classe de sítios observada para íons Cd(II), são muito inferiores àquelas obtidas para Pb(II), sendo esse comportamento já constatado anteriormente em estudo potenciométrico (Abate e Masini, 1999). Embora os valores observados para a constante de estabilidade média ($\log K$) sejam semelhantes para ambos os íons, deve-se salientar que as determinações confiáveis de $[M]$ e $[ML]$ foram possíveis apenas para diferentes valores de $\log \theta$, de $-3,1$ a $-1,5$ para Cd(II) e

de $-1,8$ a $-0,4$ para Pb(II) . Para valores mais negativos de $\log \theta$, complexos de maior estabilidade são esperados, uma vez que os sítios de interação mais forte são ocupados primeiramente durante a titulação, e o $\log K$ é representativo de um valor médio.

De um modo geral, o estudo efetuado sugere uma maior estabilidade dos complexos formados com Pb(II) frente à Cd(II) . Íons Pb(II) possuem maior raio iônico que Cd(II) , e portanto menor relação carga/raio (Z/r). Em consequência, íons Pb(II) deve criar um menor campo elétrico e será menos provável permanecer solvatado na competição pela complexação com os sítios de ligação. Em comparação com Cd(II) , o maior raio para Pb(II) implica em uma maior extensão da configuração eletrônica no espaço e maior tendência em polarizar em resposta ao campo elétrico de um grupo funcional carregado, o que aumenta a chance de formar ligações covalentes. Outra possibilidade para explicar o efeito de complexação mais pronunciado seria a contribuição de espécies hidrolíticas como $[\text{Pb(OH)}]^+$ que são formadas em menor pH que $[\text{Cd(OH)}]^+$ (Schulthess e Huang, 1990). Essas espécies ligariam mais fortemente aos sítios do AH, devido a maior facilidade de desolvatar que o cátion metálico livre (Sposito, 1989).

3.5 - Curvas de complexação de AHA e AHBB com íons Cd(II) e Pb(II) em fluxo

A Figura 1.26 mostra duas curvas analíticas para íons Cd(II) e Pb(II) , sendo que os valores de i_p foram obtidos pela média de três titulações para cada um dos íons.

Figura 1.26 - Curvas analíticas obtidas por injeção em fluxo. Meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} em MES 5 mmol L^{-1} . Vazão = $1,2 \text{ mL min}^{-1}$; tempo de lavagem da ponteira com solução transportadora = 40 s ; tempo de deposição = 75 s ; tempo de equilíbrio = 5 s ; desaeração com N_2 -UP; técnica - DPASV.

Uma limitação do estudo em fluxo, é que a faixa linear é muito estreita ocorrendo perda de linearidade. Todavia, diferentes curvas analíticas mostram pequenos desvios conforme Figura 1.26, bem como boa semelhança nos coeficientes angular e linear.

Alguns resultados iniciais obtidos para Cd(II) mostraram grande similaridade nos parâmetros calculados conforme subitens 3.4.1 e 3.4.2 com relação ao modo estático; optando-se assim em conduzir o trabalho apenas em modo estático, que nesse caso é mais adequado. As Figuras 1.27 e 1.28 mostram os voltamogramas comparativos entre os modos estático e fluxo para a amostra AHA para íons Cd(II) e Pb(II) respectivamente.

Figura 1.27 - Voltamogramas nos modos estático e fluxo com íons Cd(II). A e B = KNO_3 $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$, A = estático, B = fluxo; C e D = suspensão de AHA $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ em KNO_3 $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$, C = estático e D = fluxo. Meio tamponado com solução de MES $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 6,0.

Figura 1.28 - Voltamogramas obtidos nos modos estático e fluxo com íons Pb(II). Suspensão de AHA $10,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH 5,5. Demais informações conforme Figura 1.27.

Foi constatado que os potenciais de pico (E_p), mesmo após a troca para a solução transportadora não contendo AHA, continuaram apresentando desvio para valores mais negativos. Isso é indicativo que o material complexado fica adsorvido à gota de Hg, mesmo após a lavagem com solução transportadora na ausência de matéria orgânica, antes da varredura de potencial no sentido anódico. As diferenças observadas entre os valores de E_p para o modo estático e em fluxo são semelhantes, ficando ao redor de 25 mV no modo estático e 29 mV em fluxo para íons Cd(II); e 54 mV no modo estático e 50 mV em fluxo para os íons Pb(II). Essa maior diferença para Pb(II), reflete a interação mais intensa com a amostra de AHA. Embora não mostrado, o comportamento para AHBB foi similar a AHA.

3.6 - Caracterização da amostra de vermiculita

Foi determinado o teor de umidade da amostra após moagem, pela secagem de aproximadamente 1,0000 grama da mesma, em estufa a 70°C até peso constante. O resultado obtido (triplicata), foi $9,35 \pm 0,05$ %. Os ensaios de caracterização do material (exceto análise térmica) foram efetuados com a amostra moída, com distribuição granulométrica inferior a 63 μm , previamente seca a 70°C até peso constante; e mantida em dessecador sob vácuo. O ensaio de análise térmica foi conduzido com a mesma amostra, porém sem retirar a umidade.

3.6.1 – Ensaio de lixiviação

A Tabela 1.9 mostra os resultados obtidos dos ensaios de lixiviação.

Tabela 1.9 - Resultados obtidos dos ensaios de lixiviação.

Elemento (%)	HCl - 5%	KNO ₃ - 20,0 mmol L ⁻¹
Na (Na ₂ O) ^a	0,039±0,001	0,049±0,004
K (K ₂ O) ^a	0,59±0,01	-
Ca (CaO) ^b	2,16±0,02	0,65±0,02
Mg (MgO) ^b	18,7±0,2	1,11±0,04
Fe (Fe ₂ O ₃) ^b	4,75±0,05	ND ^d
Mn (MnO ₂) ^b	ND ^d	ND ^d
Al (Al ₂ O ₃) ^c	8,34±0,05	ND ^d
Ti (TiO ₂) ^c	1,29±0,02	ND ^d
Ba (BaO) ^c	0,104±0,001	ND ^d

^{a, b, c} técnicas - fotometria de chama, espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão atômica por plasma respectivamente; ^d não detectado nas condições de análise.

A concentração de íons extraídos pela solução de KNO_3 $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$, é muito baixa, contudo, é conveniente que as amostras sejam previamente saturadas com essa solução, a fim de se obter um material homoiônico. Embora os métodos empregados em outros estudos (Shinzato, 1995; Chui, 1998) com o material oriundo da mesma mina sejam diferentes, os resultados obtidos utilizando HCl 5% possuem boa similaridade, indicando que a solução de HCl 5%, permite boa aproximação em relação a composição integral do material, para os elementos analisados.

3.6.2 - Difração de Raio X (DRX)

Trata-se de uma das ferramentas mais apropriadas para caracterizar e diferenciar um dado mineral de outro. Assim, foi um dos primeiros ensaios efetuados após a obtenção da amostra moída e seca. A Figura 1.29 mostra os difratogramas obtidos.

Figura 1.29 - Difratogramas obtidos para a amostra de vermiculita moída e seca. A = amostra sem tratamento; B = amostra submetida a tratamento térmico em mufla a 700°C durante 2 horas; C = amostra tratada dentro de um dessecador durante 48 horas, sob vapores de etileno-glicol.

O valor observado de reflexão basal (d_{001}) foi reduzido de $14 \text{ \AA}$ (A) para $10 \text{ \AA}$ (B) diferenciando as vermiculitas e esmectitas das cloritas, pois as duas primeiras perdem toda

a água interfoliar, ao passo que a clorita mantém suas características originais, não sendo alterado o valor da reflexão basal de 14 Å (Shinzato, 1995). Após o tratamento com vapores de etileno-glicol (C), não foi observada alteração da reflexão basal, que é característico das vermiculitas e cloritas, distinguindo as mesmas das esmectitas, as quais apresentam um aumento para 17 Å (Shinzato, 1995).

3.6.3 – Curva termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 1.30 mostra ambas as curvas obtidas para a vermiculita.

Figura 1.30 – Curvas TG-DTA obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (100 mL min^{-1}); razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$; massa de amostra de 17,9127 mg em cadinho de alumina. Como referência utilizou-se $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Observa-se na curva TG na faixa de temperatura de 25 a 109°C , a perda de massa devido à umidade do material, de aproximadamente 9,0%, semelhante ao valor determinado por secagem em estufa até peso constante de 9,35%. Um segundo evento de perda de massa entre 109 e 210°C , é devido à perda de água de cristalização da estrutura em torno de 6%. Valores semelhantes foram obtidos por Shinzato (1995), respectivamente, em $115,7$ e $218,5^\circ\text{C}$, para ambos os picos endotérmicos na curva DTA, a qual expressa a diferença de temperatura entre amostra e referência. Um evento exotérmico característico das vermiculitas, ocorreu em aproximadamente 860°C , devido a um processo de recristalização como mulita, diferenciando as vermiculitas das esmectitas. Esse processo ocorre entre 840 e 890°C , para as vermiculitas, ao passo que para as esmectitas, o mesmo

ocorre após 920 °C (Smykatz-Kloss, 1974). Esse resultado aliado ao estudo por difração de RX confirma que a amostra em estudo corresponde a vermiculita.

3.6.4 - Capacidade de troca catiônica (CTC)

A vermiculita apresentou $CTC = 1,17 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ (triplicata), utilizando-se o método de saturação da amostra com íons Na^+ , e posterior troca com íons NH_4^+ , Hesse (1971). Esse valor está de acordo com a faixa estimada na literatura para vermiculitas ($1,0 - 1,5 \text{ mmol g}^{-1}$), (Stevenson, 1994; Alloway, 1997). Os estudos de Shinzato (1995) e Chui (1998) apresentaram CTC ao redor de 1,04 e 1,39 respectivamente, para o mesmo material, porém com distribuições granulométricas diferentes do presente trabalho, bem como os métodos analíticos empregados.

3.6.5 - Área superficial total e externa

O método usado para determinar a área superficial total utilizando o éter monoetílico do etileno glicol (EGME), é citado na literatura (Carter e colaboradores, 1965; Heilman e colaboradores, 1965); como sendo mais rápido que o anterior onde se utilizava etileno glicol. Ainda assim foram necessários cinco dias até que as pesagens da vermiculita tratada com o EGME e mantida em dessecador sob vácuo; fossem concordantes. O ensaio foi efetuado em triplicata, e apresentou como resultado, $379,3 \pm 0,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Carter e colaboradores (1965) reportam resultados semelhantes para amostras de vermiculita, utilizando etileno glicol e EGME, com os resultados obtidos de 340 e $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, não sendo, contudo, relatado o valor da distribuição granulométrica que poderia gerar diferentes resultados. Todavia, em outro estudo (Cihacek e Bremner, 1979) é mostrada uma comparação empregando o mesmo método, para 33 amostras de solo diferentes, com duas distribuições granulométricas ($< 2 \text{ mm}$ e $< 0,25 \text{ mm}$), onde os autores relatam grande semelhança entre a maioria dos resultados. Shinzato (1995) obteve $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a fração $< 74 \text{ }\mu\text{m}$ da vermiculita proveniente da mesma mina.

Para a determinação da área superficial externa, foi utilizado o processo de adsorção de N_2 , descrito na literatura como método de BET. Obteve-se o valor de $28,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que foi superior àquele encontrado por Shinzato (1995) de $13,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a fração $< 74 \text{ }\mu\text{m}$. Isso sugere que a maior parte dos processos de adsorção devem ocorrer entre as camadas do argilomineral e não na superfície externa, já que a maior parte da área

superficial é devida ao espaçamento existente entre as camadas do material. Outros autores reportam essa grande diferença entre a área externa e total (Schulthess e Huang, 1990).

3.6.6 - Ponto de carga zero (ZPC)

As partículas minerais que constituem os solos desenvolvem cargas superficiais principalmente por dois diferentes caminhos: substituição isomórfica entre íons de diferentes valências ou através da reação de grupos funcionais da superfície com íons da solução externa (Sposito, 1989). A carga líquida total das partículas (σ_p) é um importante parâmetro que pode apresentar valor positivo, zero ou negativo dependendo das condições do meio. Embora as partículas de solo ou outros minerais possam desenvolver carga elétrica, o material como um todo será sempre eletricamente neutro. Portanto, quando σ_p é diferente de zero, o balanço de cargas será mantido por íons existentes na camada de difusão, denominado carga superficial efetiva (σ_D). Assim, a neutralidade elétrica dos minerais pode ser representada pela expressão: $\sigma_p + \sigma_D = 0$. Em um dado valor de pH, σ_p torna-se igual à zero, não havendo contribuição de cargas pelos íons adsorvidos na camada de difusão. Esse valor de pH é denominado ponto de carga zero - ZPC (Sposito, 1989); e pode ser determinado experimentalmente, titulando-se a amostra com ácido, base ou ambos, em diferentes forças iônicas. Quando o valor de pH independe da concentração eletrolítica, ou seja, no ponto de intersecção das curvas, obtém-se o valor de ZPC.

O valor da carga superficial (Q) foi calculado de acordo com Stumm (1981):

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (1.28)$$

Onde: a é a concentração de vermiculita ($1,0 \text{ g L}^{-1}$); C_A e C_B são as concentrações totais de ácido e de base em mol L^{-1} ($C_B = 0$ em todos os tubos) e $[OH^-]$ e $[H^+]$ são as concentrações em equilíbrio de base e de ácido computadas pelas medidas de pH, coeficientes de atividade e produto iônico da água, de acordo com o meio iônico utilizado (Stumm, 1981).

Não foi possível determinar um ponto bem definido, que expresse o valor de ZPC da vermiculita nas três forças iônicas empregadas. Todavia, uma região próxima do início da titulação entre pH 8,0 e 8,5; mostra uma sobreposição das três condições, conforme pode ser verificado na Figura 1.31. As curvas obtidas foram similares àquelas mostradas

por Kraepiel e colaboradores (1998) para um estudo com montmorilonita, no qual foi verificada a elevação da carga superficial com a diminuição do pH.

Figura 1.31 – Determinação da carga superficial da vermiculita em função do pH e da força iônica. Concentração de vermiculita = 1,00 g L⁻¹; 2; 20 e 200 denotam a concentração de KNO₃ em mmol L⁻¹.

3.7 - Avaliação da cela para trabalhar em fluxo contínuo

Foram efetuados alguns testes iniciais empregando a cela em acrílico, para checar a performance do sistema. A Figura 1.32 mostra as variações da vazão (A) e do tempo de deposição – t_d (B) para íons Cd(II), empregando a técnica de DPASV em fluxo contínuo.

Figura 1.32 – Influência da vazão e do tempo de deposição nos sinais de i_p . (A) – t_d = 30 s (■) e 60 s (□); (B) - vazão de 3,5 mL min⁻¹. Solução de Cd(II) 0,5 μ mol L⁻¹ em KNO₃ 20 mmol L⁻¹ tamponada com HAc/NaAc 25 mmol L⁻¹.

Pode-se constatar elevações bastante significativas quando se aumenta o tempo de deposição ou a vazão, porém, o ideal é tentar utilizar uma condição onde o tempo de deposição seja mínimo, e a vazão o maior possível, desde que não perturbe, ou desloque a gota de Hg. Portanto o sistema permite trabalhar com concentrações muito baixas, desde que o volume de amostra não seja um fator limitante. Nesse estudo o método foi otimizado para utilizar 10 mL de amostra.

Foram efetuados diversos testes no sentido de tentar utilizar uma única curva analítica, porém não foi possível empregar essa condição, sendo que quando necessário foi utilizado tempo de deposição de 30 s ao invés de 120 s como na maioria dos casos, sendo os padrões adequados a essa condição. A Figura 1.33 mostra as curvas analíticas para Cd(II) e Pb(II) na condição de tempo de deposição de 120 s.

Figura 1.33 – Curvas analíticas para íons Cd(II) e Pb(II) sob condições de fluxo contínuo. Tempo de deposição = 120 s; vazão = 4,0 mL min⁻¹; meio = KNO₃ 20 mmol L⁻¹ e solução tampão de HAc/NaAc 25 mmol L⁻¹; diâmetro da gota de Hg = 0,92 mm.

Tanto para Cd(II) como para Pb(II), obteve-se boa repetibilidade, sendo que esse mesmo teste foi efetuado outras vezes, proporcionando resultados semelhantes. A condição conforme Figura 1.33, encontra-se no limite de sua região linear, pois aumentando-se um pouco mais o tempo de deposição ou a vazão, ocorre perda da linearidade. Nesses casos pode-se dimensionar as condições para atender a faixa linear, inclusive diminuindo o tamanho da gota de Hg. As análises empregando as condições conforme Figura 1.33,

apresentaram frequência analítica da ordem de 20 determinações por hora, sendo considerados para determinar esse valor, o tempo de lavagem do sistema com a amostra subsequente, o tempo de deposição, o tempo consumido durante a varredura no sentido anódico, e o tempo para registrar os voltamogramas obtidos.

Devido ao volume de amostra não ser um fator limitante no presente estudo, adotou-se trabalhar em fluxo contínuo ao invés de injeção em fluxo, pelas seguintes razões: ❶ aumento significativo nos sinais de i_p , para maiores t_d e vazão; ❷ menor n° de conexões no percurso analítico, minimizando a entrada de O_2 no sistema, visto que o mesmo interfere no sinal analítico, conforme Figura 1.34; ❸ menor consumo de N_2 -UP, pois não há solução transportadora para ser desaerada; ❹ devido ao pequeno volume interno da tubulação e interior da cela, e alta vazão, o bombeamento da amostra subsequente durante apenas 10 s, foi suficiente para renovar o volume interno, não gerando efeitos de memória, conforme Figura 1.35.

Figura 1.34 – Influência do O_2 dissolvido utilizando a cela em fluxo contínuo. Meio KNO_3 20 mmol L^{-1} em solução tampão de $HAc/NaAc$ 25 mmol L^{-1} ; $t_d = 30 \text{ s}$, vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$. A e B = solução de $Cd(II)$ $0,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; C e D = provas em branco. A e C = sem desaerar com N_2 -UP, B e D = após desaerar com N_2 -UP durante 1 minuto.

Figura 1.35 – Verificação da eficiência para renovar a solução interna do sistema em fluxo contínuo. Meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} em solução tampão de HAc/NaAc 25 mmol L^{-1} ; $t_d = 30 \text{ s}$; vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$. A = prova em branco; B = solução de Cd(II) $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; C = prova em branco.

Pode ser constatado que 10 s foi um tempo adequado para renovar todo o percurso analítico para uma vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, pois após a análise de uma solução de alta concentração de íons Cd(II) - B, uma segunda prova em branco - C, não apresentou sinal analítico. Deve-se salientar que o exemplo mostrado é uma condição atípica ao presente trabalho, visto que a solução subsequente durante os experimentos, apresentava concentração pouco superior à anterior. Esse experimento foi repetido outras vezes, visando confirmar essa observação.

Para todos os experimentos, utilizou-se vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, sendo obtida uma frequência analítica de 20 e 35 análises por hora para tempos de deposição de 120 e 30 s respectivamente. Os limites de detecção (nmol L^{-1}) para tempo de deposição de 120 s, foram 13 ± 3 e 17 ± 2 , para íons Cd(II) e Pb(II) respectivamente; sendo esses valores determinados conforme Long e Winefordner, (1983). A Tabela 1.10 mostra uma parte dos resultados obtidos através das curvas analíticas efetuadas ao longo dos experimentos de adsorção.

Tabela 1.10 – Parâmetros^a obtidos de parte das curvas analíticas efetuadas durante os experimentos de adsorção de Cd(II) e Pb(II). Faixa de concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de Cd(II) ou Pb(II), A = 0,05 a 0,50, $t_d = 120$ s; B = 0,50 a 2,50, $t_d = 30$ s. Meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} , tamponado com HAc/NaAc 25 mmol L^{-1} .

[Cd(II)] ou [Pb(II)] - $\mu\text{mol L}^{-1}$	Inclinação ^b ($\text{nA L } \mu\text{mol}^{-1}$)	Intercepto ^b (nA)	Coefficiente de correlação
Cd - A	1679 ± 6	5 ± 2	0,9964
Cd - A	1684 ± 11	7 ± 1	0,9989
Cd - A	1654 ± 17	15 ± 5	0,9985
Cd - A	1621 ± 20	15 ± 4	0,9982
Cd - A	1778 ± 25	3 ± 2	0,9986
Cd - A	1752 ± 39	3 ± 2	0,9988
Cd - A	1708 ± 38	1 ± 5	0,9990
Cd - A	1731 ± 35	9 ± 2	0,9981
Cd - B	568 ± 8	18 ± 5	0,9992
Cd - B	483 ± 11	31 ± 5	0,9990
Cd - B	522 ± 2	47 ± 7	0,9976
Cd - B	479 ± 4	51 ± 2	0,9962
Pb - A	1675 ± 11	8 ± 6	0,9985
Pb - A	1593 ± 4	7 ± 4	0,9993
Pb - A	1611 ± 27	13 ± 4	0,9992
Pb - A	1553 ± 20	14 ± 6	0,9978
Pb - A	1515 ± 24	9 ± 4	0,9990
Pb - A	1587 ± 28	11 ± 3	0,9985
Pb - A	1673 ± 29	10 ± 2	0,9985
Pb - B	549 ± 5	9 ± 1	0,9958
Pb - B	483 ± 16	13 ± 7	0,9993
Pb - B	610 ± 9	6 ± 3	0,9996

^a as curvas foram obtidas utilizando 5 concentrações;

^b os resultados são expressos no mínimo pela média de três experimentos.

Conforme Tabela 1.10, os coeficientes de correlação para todas as curvas analíticas, indicam um comportamento linear para as faixas de concentração estudadas. Além disso, as estimativas dos desvios entre as medidas, mostram boa repetibilidade para os coeficientes angulares e lineares de ambos os íons em $t_d = 120$ s. É importante lembrar que a cela de fluxo foi desconectada do capilar a cada batelada de análises, e ainda assim a variação foi pouco significativa. Já para $t_d = 30$ s, observa-se uma maior variação nos valores dos coeficientes angulares, bem como uma tendência sistemática dos valores de coeficientes lineares para íons Cd(II) serem mais elevados, demonstrando perda de linearidade, provavelmente em razão da saturação da superfície da gota de Hg nessa condição.

3.7.1 – Experimentos em modo amperométrico

Avaliou-se a possibilidade de trabalhar com a cela de fluxo sob condição amperométrica, utilizando-se solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. O aumento de volume de amostra de $85\ \mu\text{L}$ que foi usado nos experimentos, para $150\ \mu\text{L}$, não propiciou redução satisfatória no limite de detecção. A corrente de fundo estabilizou rapidamente, e não foram observados efeitos de memória entre as injeções. As Figuras 1.36 e 1.37, mostram um fiograma e sua curva de calibração respectivamente.

Figura 1.36 – Fiograma obtido para o experimento amperométrico. Solução tampão HAc/NaAc $25\ \text{mmol L}^{-1}$ como solução transportadora; concentrações em mmol L^{-1} : a = 0,25; b = 0,50; c = 1,00; d = 1,50; e = 2,00.

Figura 1.37 – Curva de calibração obtida com base no frágama da Figura 1.36.

3.8 – Determinação da concentração de trabalho da vermiculita

Após a retirada dos grãos maiores da vermiculita e tratamento da mesma com KNO_3 0,5 mol L⁻¹ para propiciar um material homoiônico; foi avaliada a distribuição granulométrica por espalhamento de laser, a qual mostrou uma faixa entre 0,27 a 56 µm, sendo que cerca de 90% do material, apresentou tamanho médio inferior a 30 µm. Todos os experimentos de adsorção foram efetuados com a amostra tratada nessa condição. Após tratamento com KNO_3 , a concentração da suspensão de vermiculita se mantinha ao redor de 45 a 50 g L⁻¹, sendo uma alíquota diluída para 10,0 g L⁻¹. Antes de efetuar o estudo da capacidade de adsorção e determinar a influência do ácido húmico no processo, determinou-se a concentração de trabalho da vermiculita entre 0,25 e 5,0 g L⁻¹ com íons Cd(II), cujo perfil é mostrado na Figura 1.38. As análises foram conduzidas com o sistema em fluxo contínuo descrito no subitem 3.7.

Figura 1.38 - Influência da concentração de vermiculita na remoção de íons Cd(II). pH = $7,0 \pm 0,1$; meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} ; $[\text{Cd(II)}]$ inicial = $2,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; tempo de equilíbrio = 15 horas.

Verifica-se uma abrupta queda na $[\text{Cd(II)}]$ inicial, mesmo em baixas concentrações de vermiculita como $0,25$ ou $0,50 \text{ g L}^{-1}$. Nesse tipo de estudo é mais conveniente que a concentração do adsorvente seja suficiente para remover o máximo possível dos íons nas primeiras adições do titulante; todavia, as adições subsequentes, devem apresentar $[\text{Cd(II)}]$ mensurável até o término da titulação. Foi adotada a concentração $1,0 \text{ g L}^{-1}$, embora nessa condição, já houve remoção de grande parte da $[\text{Cd(II)}]$ em solução; contudo, para os estudos posteriores, em pH $6,0$ e $5,0$, a remoção deve ser menos acentuada. Os valores de pH não apresentaram variação significativa, sugerindo que o material pode ser estudado na ausência de um meio tamponante.

3.9 – Estudo do processo de adsorção de AHA e AHBB na vermiculita

Essa fase do trabalho foi efetuada visando verificar qual amostra e concentração de AH seria empregada para estudar o efeito da matéria húmica no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) em amostra de vermiculita. Para essa última foi adotada a concentração de $1,00 \text{ g L}^{-1}$, baseando-se no experimento do subitem 3.8. A Figura 1.39 mostra a influência do pH e força iônica no processo de adsorção e ou precipitação de AHA e AHBB.

Figura 1.39 – Influência do pH e força iônica no processo de adsorção de AHA e AHBB. AHA (linha contínua) e AHBB (linha tracejada). 2, 20 e 200 representam a concentração de KNO_3 em mmol L^{-1} . Concentração inicial de AHA ou AHBB = 100 mg L^{-1} ; tempo de equilíbrio = 24 horas.

Para AHA, o aumento da força iônica, ocasionou aumento na capacidade de remoção pela vermiculita para toda a faixa de pH estudada entre 4,0 e 8,0; e a elevação do pH diminuiu a capacidade de adsorção. Para AHBB abaixo de pH 6,0, os perfis são semelhantes à AHA, porém, acima desse valor de pH a remoção foi maior em meio iônico 2 mmol L^{-1} que 20 mmol L^{-1} , sendo semelhante à condição de 200 mmol L^{-1} . De um modo geral, nas três condições de força iônica estudadas, AHBB apresentou interação mais significativa com a vermiculita que AHA, bem como para cada valor de pH. As curvas obtidas apresentaram perfis semelhantes ao estudo de Kretzschmar e colaboradores, (1997), para um estudo de adsorção de AH em amostra de caulinita. O aumento da capacidade de adsorção em função da diminuição do pH ocorre devido ao desenvolvimento de cargas positivas na superfície do argilomineral (Murphy e Zachara, 1995). Com o aumento do pH, ocorre a dissociação de grupos funcionais como $-\text{COOH}$ e $-\text{COH}$, originando $-\text{COO}^-$ e $-\text{CO}^-$, que resulta em um aumento de cargas negativas no ácido húmico, com conseqüente repulsão da superfície dos argilominerais que se apresentam negativamente carregados em maiores valores de pH (Liu e Gonzalez, 1999). O aumento da força iônica pode ocasionar perda da estabilidade coloidal que poderia gerar efeito de coagulação e precipitação do AH, ou mesmo co-sedimentação com a vermiculita. A diminuição de pH favorece a precipitação do AH, podendo haver a coexistência dos fenômenos de adsorção e precipitação. Por outro lado, separar previamente a fração de AH

que precipita sob centrifugação em um dado pH, poderia gerar uma condição errônea, pois parte desse AH precipitado é passível de apresentar interação com a vermiculita.

Visando avaliar o tempo de equilíbrio e o processo de dessorção de AHA e AHBB com a suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$, efetuou-se um teste entre 1 e 8 horas, com concentração inicial de 40 mg L^{-1} para ambos AH. A Figura 1.40 mostra os perfis obtidos, onde o processo de dessorção representa a retirada do material após o processo de adsorção.

Figura 1.40 – Determinação do tempo de equilíbrio nos processos de adsorção e dessorção. Concentração inicial no processo de adsorção de AHA ou AHBB = 40 mg L^{-1} ; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,1$; meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} .

Conforme Figura 1.40, o efeito de adsorção de AHBB, é muito mais pronunciado do que para AHA, cerca de 6 vezes maior nas condições de pH e força iônica utilizadas. Embora o efeito de precipitação citado anteriormente possa ocorrer, o pH utilizado é pouco favorável. De acordo com Schulthess e Huang (1991) é possível trabalhar até pH 3 com ácidos húmicos, e em toda faixa de pH com ácidos fúlvicos sem a influência do efeito de precipitação. Entretanto, cada amostra de AH pode exibir características próprias, podendo variar esse valor de pH. Tanto AHA como AHBB, mostram que o equilíbrio é atingido rapidamente, antes do menor tempo empregado de 1 hora. Um experimento efetuado em paralelo para ambas amostras, não mostrou ganho significativo no teor de AH adsorvido, até 48 horas. Por outro lado o processo de dessorção para AHA é bastante pronunciado, chegando a ser removido cerca de 25% do AHA inicialmente adsorvido, entre 7 e 8 horas

de contato com a solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} em pH similar ao do processo de adsorção inicial. Para AHBB foi constatado um processo de dessorção pouco significativo e constante, ao redor de 5% do material inicialmente adsorvido.

Uma última etapa desse estudo consistiu em determinar a influência da concentração de AHA ou AHBB no processo de adsorção com a suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$, variando a concentração de ambas amostras entre 10 e 100 mg L^{-1} . O propósito desse experimento foi determinar a concentração a ser utilizada posteriormente no estudo da influência do AH no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) . As Figuras 1.41 e 1.42 mostram respectivamente as curvas de adsorção para AHA e AHBB.

Figura 1.41 – Adsorção de AHA com suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$. Tempo de equilíbrio de 6 horas. (2) e (20) expressam a concentração de KNO_3 em mmol L^{-1} .

Figura 1.42 – Adsorção de AHBB com suspensão de vermiculita 1,00 g L⁻¹. Tempo de equilíbrio de 6 horas. (2) e (20) expressam a concentração de KNO₃ em mmol L⁻¹.

Para AHA verifica-se um aumento no teor de matéria húmica por grama de vermiculita com o aumento da concentração inicial, sendo que na maioria dos casos as curvas de adsorção tenderam a forma linear. Em força iônica 20 mmol L⁻¹ o processo de adsorção foi superior que 2 mmol L⁻¹, para um mesmo valor de pH. De um modo geral a distinção do comportamento das curvas não ficou muito clara, pois em pH 5 seria esperada uma maior adsorção, o que, contudo, não ocorreu.

Conforme Figura 1.42, nota-se que ao longo de toda a faixa de concentração inicial de AHBB, ocorre um considerável aumento no processo de adsorção em todos os casos estudados. Constata-se que em pH 5,0 e KNO₃ 20 mmol L⁻¹ houve a maior capacidade de adsorção, seguido de pH 5,0 em KNO₃ 2 mmol L⁻¹. Em pH 6,0, verifica-se considerável similaridade em ambas forças iônicas, sugerindo pequena influência de processos por interação eletrostática para esse valor de pH. Em pH 7,0 ocorreu uma inversão na capacidade de adsorção, sendo maior em meio de KNO₃ 2 mmol L⁻¹ frente à 20 mmol L⁻¹, o que já havia sido observado anteriormente de acordo com a Figura 1.39.

Os experimentos efetuados sugerem que a amostra de AHBB é mais conveniente para estudar a influência da matéria húmica no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) na amostra de vermiculita. A amostra de AHA comportou-se de modo semelhante a

ácidos fúlvicos, ou seja, apresentou pequena interação com a vermiculita. Além disso, grande parte do material é desorvido após ser tratado com mesmo eletrólito em mesmo pH sob agitação; condição na qual, o processo de desorção de ácido húmico é pouco significativo (Murphy e Zachara, 1995; Liu e Gonzalez, 1999). O teor de AHBB adsorvido foi sempre superior a AHA, o que também propiciaria uma melhor diferenciação entre o estudo com a vermiculita e a vermiculita tratada com AH.

Adotou-se utilizar a amostra de AHBB em concentração de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$, que embora não apresente teor de AHBB muito elevado após o processo de adsorção, mostra diferenças significativas entre as forças iônicas e valores de pH utilizados, exceto para pH 6, conforme mostrado na Figura 1.42. Além disso, permitiria uma melhor comparação com AHBB estudado na ausência da vermiculita, pois foi utilizado AHBB em concentrações de 10 e 20 mg L^{-1} para íons Pb(II) e Cd(II) respectivamente.

3.9.1 – Efeito de sedimentação de AHBB

Conforme mencionada anteriormente, a diminuição de pH pode favorecer a precipitação do AH, o que dificulta a interpretação dos resultados obtidos, já que o processo de centrifugação causa a sedimentação de AHBB. Esses experimentos foram conduzidos para AHBB, sendo os perfis das curvas obtidas mostrados na Figura 1.43.

Figura 1.43 – Processo de sedimentação de AHBB. Discrimina os efeitos de precipitação e adsorção. Suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$; tempo de equilíbrio – 6 h; símbolos cheios e vazados denotam $[\text{KNO}_3]$ – 2 e 20 mmol L^{-1} respectivamente. (●○) pH 7; (▲△) pH 6; (◆◇) pH 5; de acordo com a Figura 1.42. (■□) pH 7; 6 ou 5 na ausência de vermiculita.

Deve-se salientar que esses experimentos foram efetuados em mesmas condições de centrifugação que aqueles na presença de vermiculita, de modo a permitir uma comparação direta. Em pH 7 para ambas forças iônicas pode-se constatar que não ocorre precipitação de AHBB, indicando que a suspensão removida foi adsorvida nas superfícies da vermiculita. Comportamento similar foi observado para pH 6 em KNO_3 2 mmol L^{-1} , enquanto que para meio 20 mmol L^{-1} foi verificado que uma significativa parte do AHBB é removida por precipitação. Para pH 5 ocorre o processo de precipitação nas duas forças iônicas estudadas. Conforme Figura 1.43 pode-se constatar que de modo geral, o comportamento foi similar ao longo de toda a faixa de concentração de AHBB estudada.

Esse experimento apesar de não conclusivo, sugere que há a possibilidade de parte de AHBB não estar adsorvido e apenas disperso com a vermiculita, especialmente em pH 5, onde foi constatado que grande parte do material sofre sedimentação para a condição de centrifugação empregada.

3.10 – Estudo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) com a vermiculita

3.10.1 – Determinação do tempo de equilíbrio entre a suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ e íons Cd(II) ou Pb(II)

Os experimentos foram efetuados apenas em meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} , pois essa condição é menos favorável ao processo de adsorção, ao passo que em força iônica menor a condição de equilíbrio deve ser atingida mais rapidamente. As Figuras 1.44 e 1.45, mostram respectivamente, as curvas de adsorção para íons Cd(II) e Pb(II), em função do tempo de equilíbrio.

Figura 1.44 – Curvas de adsorção de íons Cd(II) em função do tempo de equilíbrio. Meio iônico de KNO_3 20 mmol L^{-1} . $[\text{Cd(II)}]$ iniciais em $\mu\text{mol L}^{-1}$ – A = 0,50 e B = 5,00.

Figura 1.45 – Curvas de adsorção de íons Pb(II) em função do tempo de equilíbrio. Meio iônico de KNO_3 20 mmol L^{-1} . $[\text{Pb(II)}]$ iniciais em $\mu\text{mol L}^{-1}$ – A = 0,50 e B = 5,00

O tempo de equilíbrio para todas as condições de pH em ambas concentrações iniciais é atingido em torno de 2,5 horas para Cd(II), e um pouco inferior a 2 horas para Pb(II). A ordem de % de remoção, foi $\text{pH } 7,0 > \text{pH } 6,0 > \text{pH } 5,0$; para as duas concentrações iniciais de Cd(II), ou Pb(II). Íons Pb(II) apresentaram processo de interação mais intenso com a suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ que íons Cd(II). Tempos de equilíbrio semelhantes foram obtidos por Chui (1998).

3.10.2 – Curvas de adsorção da suspensão de vermiculita 1,00 g L⁻¹ com íons Cd(II) ou Pb(II) na ausência ou presença de AHBB

A etapa do trabalho na presença de AHBB foi executada em mesmas condições do estudo na ausência de AHBB, ou seja, pH, força iônica, tempo de equilíbrio, velocidade de agitação, tempo e rotação de centrifugação; visando verificar se há influência por parte da matéria húmica no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II). As Figuras 1.46; 1.47 e 1.48 mostram as curvas de adsorção em função da concentração de íons metálico adicionado para íons Cd(II) e Pb(II), na ausência ou na presença de AHBB, para os valores de pH de 7,0; 6,0 e 5,0 respectivamente.

Figura 1.46 – Curvas de adsorção obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) em pH 7,0. Suspensão de vermiculita 1,00 g L⁻¹; :AH expressa a presença de AHBB. [Cd(II)] ou [Pb(II)] iniciais = 0,20 a 10,0 μmol L⁻¹; (2) e (20) denotam a concentração de KNO₃ em mmol L⁻¹. Todos os experimentos foram efetuados em triplicata.

Figura 1.47 – Curvas de adsorção obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) em pH 6,0. Demais informações conforme Figura 1.46.

Figura 1.48 – Curvas de adsorção obtidas para íons Cd(II) e Pb(II) em pH 5,0. Demais informações conforme Figura 1.46.

Tanto pH como força iônica influenciam o processo de adsorção de íons Cd(II) na vermiculita, havendo redução na capacidade de adsorção com a diminuição de pH e aumento da força iônica. Na ausência de AHBB nos três valores de pH estudados a capacidade de adsorção foi maior em menor força iônica devido a menor competição dos íons Cd(II) com íons K^+ pelos sítios de adsorção. A capacidade de adsorção máxima foi atingida em pH = 7,0 em solução de KNO_3 2 mmol L^{-1} , ao passo que a mínima foi em pH = 5,0 em solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} . A presença de AHBB causou um significativo aumento na capacidade de adsorção de íons Cd(II) em KNO_3 20 mmol L^{-1} nos três valores de pH e em pH 5 e KNO_3 2 mmol L^{-1} . Em pH 7 e 6 em menor força iônica, observa-se uma leve diminuição na capacidade de adsorção na presença de AHBB, conforme Figuras 1.46 e 1.47 respectivamente. Isso provavelmente se deve ao fato de que a capacidade de adsorção de AHBB sobre a vermiculita é menor em maiores valores de pH, pois a vermiculita e AHBB desenvolvem mais cargas negativas, aumentando a repulsão eletrostática, o que facilita a formação de complexos de íons Cd(II) solúveis, os quais apresentam maior estabilidade em valores de pH mais elevados. Na maioria dos casos na ausência ou na presença de AHBB, as curvas se comportaram como isothermas do tipo C ou tendendo ao tipo L.

Para íons Pb(II) na ausência de AHBB em pH 7, praticamente não se observa diferença nas capacidades de adsorção para ambas forças iônicas, enquanto que para pH 6 e 5 o processo de adsorção foi muito superior em meio de KNO_3 2 mmol L^{-1} . De modo análogo à íons Cd(II), foi observado que em meio 20 mmol L^{-1} a presença de AHBB aumentou a capacidade de adsorção de íons Pb(II) para os três valores de pH, bem como para a menor força iônica em pH 5. Em pH 7 e meio iônico 2 mmol L^{-1} , houve uma grande diminuição na capacidade de adsorção de Pb(II) na presença de AHBB, conforme mostrado na Figura 1.46; e em pH 6 e KNO_3 2 mmol L^{-1} praticamente não foi observada diferença na ausência ou na presença de AHBB. Nessa condição de pH 7 e meio de KNO_3 2 mmol, foram observadas durante as análises, desvios da ordem de 15 a 20 mV nos valores de potenciais de pico, sendo que em outras condições esses desvios foram menores ou nem observados como em pH 5. Isso reforça a hipótese que parte do AHBB adsorvido pode ser removido do argilomineral passando para a fase orgânica coloidal em suspensão, a qual não sedimentou sob a condição de centrifugação utilizada.

3.11 – Tratamento de dados

Foram utilizados os métodos de Scatchard e Freundlich para o tratamento dos dados de todos os experimentos de adsorção conforme curvas das Figuras 1.46; 1.47 e 1.48. A função de equilíbrio diferencial empregada para as titulações sequenciais de AHA e AHBB, não apresentou bons ajustes com esse sistema estudado.

3.11.1 – Método de Scatchard

Não foi possível obter resultados para todas as situações investigadas, para íons Pb(II), nos casos onde as % de remoção observadas foram praticamente constantes. As Figuras 1.49 e 1.50 mostram respectivamente os gráficos de Scatchard obtidos para íons Cd(II) e Pb(II), na ausência ou na presença de AHBB, para as condições estudadas e que possibilitaram bom ajuste.

Figura 1.49 – Gráficos de Scatchard para íons Cd(II). Suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ na ausência de AHBB (A) ou na presença de AHBB (B). (2) e (20) denotam as concentrações de KNO_3 utilizadas em mmol L^{-1} . No gráfico B o eixo das ordenadas do lado direito é referente à condição de pH 7(20).

Figura 1.50 – Gráficos de Scatchard para íons Pb(II). Suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ na ausência de AHBB (A) ou na presença de AHBB (B). (2) e (20) denotam as concentrações de KNO_3 utilizadas em mmol L^{-1} .

Para íons Cd(II) na ausência de AHBB obteve-se regiões lineares, conforme Figura 1.49A, de modo a estimar as constantes de estabilidade médias condicionais ($\log^j K$), bem como as capacidades de adsorção (C_a), de acordo com a equação 1.18 (página 27). Na presença de AHBB, com exceção em pH 7 em meio de KNO_3 2 mmol L^{-1} e em pH 6 em meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} verifica-se curvaturas acentuadas nos demais casos, o que sugere condições de heterogeneidade propiciando segmentos de diferentes inclinações.

Íons Pb(II) na ausência de AHBB em pH 5 e 6 em meio de KNO_3 20 mmol L^{-1} mostraram a presença de duas classes de sítios de adsorção, evidenciadas pela presença de diferentes inclinações nas curvas conforme Figura 1.50A. Já para as condições que permitiram ajuste na presença de AHBB, foi verificada a presença de apenas uma classe de sítios de acordo com a Figura 1.50B. A Tabela 1.11 mostra os resultados obtidos com base nas Figuras 1.49 e 1.50.

Tabela 1.11 – Resultados ^a de $\log K$ e C_a ($\mu\text{mol g}^{-1}$) para íons Cd(II) e Pb(II) com a vermiculita na ausência ou na presença de AHBB.

Cádmio		Vermiculita ^b		Vermiculita tratada com AHBB ^c	
pH ^d	<i>j</i>	C_a ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$\log K$	C_a ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$\log K$
5 (2)	1	$1,2 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,1$	$2,08 \pm 0,03$	$6,24 \pm 0,04$
5 (2)	(1 + 2)	-	-	$20,6 \pm 0,7$	$5,14 \pm 0,04$
5 (20)	1	$1,03 \pm 0,03$	$5,57 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,02$	$6,27 \pm 0,03$
5 (20)	(1 + 2)	-	-	$7,0 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,3$
6 (2)	1	$7,9 \pm 0,1$	$5,80 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,2$
6 (2)	(1 + 2)	-	-	28 ± 8	$5,1 \pm 0,2$
6 (20)	1	$4,41 \pm 0,07$	$5,85 \pm 0,01$	$5,3 \pm 0,3$	$5,94 \pm 0,03$
7 (2)	1	$11,2 \pm 0,5$	$6,02 \pm 0,06$	$13,6 \pm 0,5$	$5,68 \pm 0,02$
7 (20)	1	$4,0 \pm 0,3$	$6,21 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,7$	$6,9 \pm 0,2$
7 (20)	(1 + 2)	-	-	$9,4 \pm 0,9$	$6,3 \pm 0,1$
Chumbo					
5 (20)	1	$1,3 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,1$	$18,4 \pm 0,7$	$5,59 \pm 0,04$
5 (20)	(1 + 2)	$8,0 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,1$	-	-
6 (20)	1	$4,4 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,1$	10 ± 4	$6,2 \pm 0,2$
6 (20)	(1 + 2)	10 ± 1	$5,75 \pm 0,09$	-	-
7 (2)	1	-	-	$15,6 \pm 0,1$	$5,74 \pm 0,02$
7 (20)	1	-	-	29 ± 5	$5,9 \pm 0,1$

^a média de três experimentos;

^b suspensão de vermiculita $1,0 \text{ g L}^{-1}$;

^c suspensão de vermiculita $1,0 \text{ g L}^{-1}$, pré-tratada com AHBB 30 mg L^{-1} .

^d entre parêntesis - meio de KNO_3 2 ou 20 mmol L^{-1} .

Para íons Cd(II) na ausência de AHBB constatou-se que a C_a aumentou com a elevação do pH e diminuição da força iônica, exceto em pH 6 e meio 20 mmol L^{-1} que apresentou resultado ligeiramente superior que em pH 7 em mesma força iônica. Na presença de AHBB a existência de duas classes distintas de adsorção para íons Cd(II), sugere a ocupação inicial dos sítios disponíveis em AHBB de maior afinidade frente àqueles da vermiculita. Com exceção das condições em pH 7 e KNO_3 2 mmol L^{-1} e em pH 6 e KNO_3 20 mmol L^{-1} , as demais condições no estudo com íons Cd(II), mostraram acentuada mudança de inclinação e aumento significativo na capacidade de adsorção total, de acordo com a Tabela 1.11. Na condição de pH 5 a C_a ($\mu\text{mol g}^{-1}$) obtida foi de $20,6 \pm 0,7$ em KNO_3 2 mmol L^{-1} e $7,0 \pm 0,3$ em 20 mmol L^{-1} ; sendo que nessa situação na ausência de Cd(II), a quantidade de AHBB adsorvida é cerca de 40% maior para a condição de maior força iônica, o que levaria a uma capacidade de adsorção superior. Em pH 5 e KNO_3 20 mmol L^{-1} a quantidade de AHBB adsorvido foi de 18 mg por grama de vermiculita e a C_a nessa condição para íons Cd(II) foi de $7,0 \pm 0,3 \text{ mg g}^{-1}$. Isso mostra que o material como

um todo adsorve mais íons Cd(II) na presença de AHBB, contudo em proporção muito menor que uma solução de AHBB de 20 mg L^{-1} , cuja capacidade de complexação observada foi de $56 \pm 8 \mu\text{mol g}^{-1}$ em mesma condição de pH e força iônica. Isso indica que parte dos sítios disponíveis para adsorção e ou complexação de íons Cd(II) podem estar ocupados pela vermiculita, havendo assim uma diminuição da capacidade de adsorção de íons Cd(II) por AHBB ou por uma única entidade AHBB-vermiculita. Os valores de $\log K$ na presença de AHBB foram superiores em todos os casos estudados, exceto em pH 7 e meio de KNO_3 2 mmol L^{-1} .

Para íons Pb(II) na ausência de AHBB, nas condições que permitiram obter os gráficos de Scatchard, as C_a observadas foram superiores quando comparadas à íons Cd(II). Na presença de AHBB, seria esperada a existência de duas classes de sítios de adsorção e de valores mais elevados de C_a , devido a forte interação existente com Pb(II). Para o estudo entre íons Pb(II) e a suspensão de AHBB $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ na ausência de vermiculita, o valor total da capacidade de complexação para pH 5,0 em KNO_3 20 mmol L^{-1} , foi ao redor de $1000 \mu\text{g g}^{-1}$, para uma suspensão de AHBB de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo muito maior que $18,4 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$ apresentado na Tabela 1.11. Isso parece confirmar que devido a forte interação entre íons Pb(II) e AHBB, esse último quando adsorvido pela vermiculita é facilmente deslocado por íons Pb(II), gerando complexos lábeis em suspensão, contribuindo juntamente com íons Pb(II) livre para os sinais de i_p . Além disso, de acordo com a Tabela 1.11, que os valores de $\log K$ apresentam valores menores do que íons Cd(II) ou íons Pb(II) na ausência de AHBB, sendo que o esperado seriam valores maiores, devido a maior estabilidade de complexos formados com íons Pb(II).

3.11.2 – Isotermas de Freundlich

Esse modelo de tratamento de dados juntamente com as isotermas de Langmuir, tem sido muito empregado, sendo o modelo de Freundlich utilizado para superfícies heterogêneas e de Langmuir para superfícies homogêneas (Altin e colaboradores, 1998; Sodré e colaboradores, 2001). O inconveniente desse tipo de isoterma é a validade apenas dentro dos limites da concentração em equilíbrio C_e . As Figuras 1.51 e 1.52 mostram respectivamente as curvas obtidas para íons Cd(II) e Pb(II), na ausência ou na presença de AHBB.

Figura 1.51 – Isotermas linearizadas de Freundlich para íons Cd(II). Suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ na ausência de AHBB (A) ou na presença de AHBB (B). (2) e (20) denotam as concentrações de KNO_3 em mmol L^{-1} .

Figura 1.52 – Isotermas linearizadas de Freundlich para íons Pb(II). Suspensão de vermiculita $1,00 \text{ g L}^{-1}$ na ausência de AHBB (A) ou na presença de AHBB (B). (2) e (20) denotam as concentrações de KNO_3 em mmol L^{-1} .

A forma linearizada da isoterma de Freundlich se mostrou conveniente para tratar os dados, com coeficientes de correlação melhores que 0,99; para todas as situações estudadas. Com base nas equações de reta referentes às Figuras 1.51 e 1.52, foram determinados os valores de K_f e $1/n$; indicativos da capacidade e intensidade de adsorção respectivamente, de acordo com a equação 1.13 (página 26). Foram calculados os valores de capacidade de adsorção (C_a), mostrados para ambos os íons nas Tabelas 1.12 e 1.13, considerando-se uma concentração inicial de 5,0 e 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para íons Cd(II) e Pb(II) respectivamente. Adotou-se essas concentrações apenas para efeito de comparação de cada íon em uma dada concentração inicial; sendo tomados os valores de concentração em equilíbrio para determinar a C_a .

Tabela 1.12 – Parâmetros^a obtidos das isotermas linearizadas de Freundlich para íons Cd(II). Vermiculita 1,00 g L⁻¹, na ausência (A) ou presença de AHBB (B).

pH ^b	log K_f (A)	log K_f (B)	1 / n (A)	1 / n (B)	C_a (A) ^c	C_a (B) ^c
5 / (2)	- 0,9 ± 0,1	- 0,2 ± 0,2	0,86 ± 0,02	0,90 ± 0,03	2,15 ± 0,07	3,47 ± 0,02
6 / (2)	- 1,3 ± 0,1	- 0,3 ± 0,1	0,71 ± 0,02	0,87 ± 0,02	3,3 ± 0,2	3,43 ± 0,06
7 / (2)	- 1,15 ± 0,03	- 0,23 ± 0,03	0,68 ± 0,01	0,85 ± 0,01	3,9 ± 0,1	4,2 ± 0,2
5 / (20)	- 1,4 ± 0,2	- 1,07 ± 0,06	0,86 ± 0,03	0,84 ± 0,01	0,92 ± 0,07	1,95 ± 0,02
6 / (20)	-1,82 ± 0,02	- 1,84 ± 0,05	0,66 ± 0,01	0,64 ± 0,01	2,8 ± 0,2	3,17 ± 0,04
7 / (20)	- 1,4 ± 0,3	- 1,88 ± 0,06	0,69 ± 0,05	0,58 ± 0,01	3,9 ± 0,4	4,14 ± 0,08

^a média de três experimentos;

^b (2) e (20) representam a concentração de KNO₃ em mmol L⁻¹;

^c teor de íons Cd(II) adsorvido em $\mu\text{mol g}^{-1}$, partindo-se de uma solução com concentração inicial de 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 1.13 – Parâmetros^a obtidos das isotermas linearizadas de Freundlich para íons Pb(II). Vermiculita 1,00 g L⁻¹, na ausência (A) ou presença de AHBB (B).

pH ^b	log K_f (A)	log K_f (B)	1 / n (A)	1 / n (B)	C_a (A) ^c	C_a (B) ^c
5 / (2)	0,5 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,88 ± 0,05	1,12 ± 0,03	10,2 ± 0,2	10,3 ± 0,1
6 / (2)	0,64 ± 0,03	1,00 ± 0,07	0,95 ± 0,03	1,0 ± 0,4	9,6 ± 0,2	7,8 ± 0,5
7 / (2)	1,07 ± 0,01	0,03 ± 0,09	0,99 ± 0,01	0,87 ± 0,01	9,7 ± 0,4	7,6 ± 0,5
5 / (20)	-1,76 ± 0,05	-0,3 ± 0,2	0,66 ± 0,01	0,83 ± 0,01	5,3 ± 0,5	8,7 ± 0,4
6 / (20)	-1,4 ± 0,1	-0,20 ± 0,05	0,67 ± 0,02	0,81 ± 0,01	7,6 ± 0,2	9,6 ± 0,3
7 / (20)	1,98 ± 0,07	0,8 ± 0,2	1,13 ± 0,02	0,93 ± 0,03	9,5 ± 0,2	9,9 ± 0,8

^a média de três experimentos;

^b (2) e (20) representam a concentração de KNO₃ em mmol L⁻¹;

^c teor de íons Pb(II) adsorvido em $\mu\text{mol g}^{-1}$, partindo-se de uma solução com concentração inicial de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Observa-se para íons Cd(II) na ausência ou presença de AHBB, que em uma mesma força iônica e diferentes valores de pH, os valores de K_f obtidos não sugerem aumento ou diminuição da capacidade de adsorção. Já para o mesmo valor de pH e diferentes forças iônicas, foi verificada uma diminuição nos valores de K_f com o aumento da força iônica, o que indica o ganho na C_a em meio iônico de KNO_3 2 mmol L^{-1} . Em meio de KNO_3 2 mmol L^{-1} nos três pHs estudados e em pH 5 e KNO_3 20 mmol L^{-1} foi constatado um significativo aumento nos valores de K_f para a vermiculita tratada com AHBB; em pH 6 nessa última força iônica não observou-se diferença, enquanto que para pH 7 ocorreu uma diminuição de K_f . Esses dados são concordantes com os valores calculados de C_a na ausência e na presença de AHBB. Os valores de $1/n$ em todas as situações; não mostram diferenças que permitam interpretar as intensidades de adsorção.

Para íons Pb(II) os valores de K_f foram em quase todas as situações superiores à íons Cd(II), mostrando a maior capacidade de adsorção na ausência ou na presença de AHBB. Nas duas forças iônicas estudadas ocorreu aumento nos valores de K_f com o aumento de pH, exceto na presença de AHBB em meio 2 mmol L^{-1} , que apresentou comportamento inverso. Em pH 5 e 6 em ambas forças iônicas verificou-se um aumento nos valores de K_f e $1/n$ para o material tratado com AHBB, ao passo que para pH 7 ocorreu diminuição nos dois parâmetros para as duas forças iônicas, indicando uma menor capacidade e intensidade de adsorção. Essa situação novamente confirma a hipótese de que deve ocorrer a formação de complexos solúveis para pH 7, inclusive para íons Cd(II). Os valores de C_a mostrados na Tabela 1.13 deixam claro a grande capacidade de adsorção da vermiculita por íons Pb(II) mostrando remoções ao redor de 100% desse cátion em boa parte das condições estudadas, em especial na ausência de AHBB, o que é evidenciado pela sobreposição das curvas de acordo com a Figura 1.52A.

As capacidades de adsorção obtidas pelo método de Scatchard são sempre superiores, pois esse método conduz à determinação do valor máximo, ao passo que o método de Freundlich, indica o valor para uma dada concentração em equilíbrio, dentro da faixa obtida para a concentração de um dado íon após atingir a situação de equilíbrio. Deve-se salientar que os estudos apresentados na literatura, usualmente empregam maiores concentrações de fase adsorvente, bem como elevadas concentrações iniciais de íons metálicos, o que dificulta a comparação com os resultados obtidos.

3.12 – Estudo utilizando colunas de vermiculita

Essa fase do trabalho foi efetuada visando verificar uma possível aplicação em tratamento de efluentes contendo íons de metais pesados. Foi utilizada a vermiculita com distribuição granulométrica ao redor de 1 mm, pois para trabalhar com o material moído, seria necessária uma pressão muito elevada. Visando obter as colunas de vermiculita em condições o mais similar possível ao longo de todos os experimentos, foi fixada arbitrariamente a massa de 300 mg do material (base seca), sendo efetuado um tratamento inicial com HNO_3 , para que após cada uso, as colunas ficassem na forma protonada. Como a faixa de pH entre neutro e alcalino é mais apropriada para efetuar a adsorção dos íons metálicos, optou-se em eluir 5 mL de solução tampão de K_2HPO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 7,5; e lavar com água desionizada, para remoção do excesso de solução tampão. A passagem de água pela coluna ocasionou um fenômeno semelhante a peptização, com a formação de partículas muito pequenas do argilomineral, diminuindo a vazão, e ocorrendo a obstrução total da coluna após certo tempo de uso. Foi utilizada então, uma solução $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ do mesmo tampão e mesmo pH, sendo adicionado KNO_3 para trabalhar na força iônica desejada. O valor de pH 7,5 foi escolhido de modo a propiciar um pH conveniente para o processo de adsorção, bem como não causar possível destruição da vermiculita; e ainda evitar a formação de complexos solúveis carregados negativamente, como $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, o que minimizaria o efeito da adsorção.

3.12.1 - Estudo de remoção de íons Cd(II) ou Pb(II)

A concentração de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, permitiu dessorver facilmente íons Cd(II), até mesmo utilizando volumes menores, como 2 mL; porém não foi suficiente para remover completamente íons Pb(II), mesmo utilizando 5 mL. Assim foi adotada a concentração de HNO_3 2 mol L^{-1} , e volume de 5 mL, não apenas para íons Pb(II), como também para Cd(II). O ciclo completo de tratamento da coluna, adsorção do íon de interesse e recuperação da coluna para posterior uso, foi: ❶ 5 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} ; ❷ 5 mL de K_2HPO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; ❸ 5 mL de K_2HPO_4 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; ❹ adsorção de íons Cd(II) ou Pb(II) $0,10$ ou $0,50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de K_2HPO_4 $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e KNO_3 20 mmol L^{-1} ; ❺ dessorção com 5,00 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} para análise. Um outro grupo de experimentos foi conduzido a fim de verificar a lixiviação de ambos íons Cd(II) ou Pb(II),

sendo eluídos 50 mL de solução de KNO_3 20 ou 200 mmol L^{-1} , logo após a etapa de eluição dos 50,0 mL da solução do íon de interesse, e antes da dessorção com 5,00 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} . Durante todos os experimentos foi utilizada a vazão de 1,7 mL min^{-1} .

As análises foram efetuadas utilizando o sistema em fluxo contínuo conforme exposto anteriormente. A Tabela 1.14 mostra as % de recuperação dos íons Cd(II) e Pb(II) , obtidas em diferentes dias, e a influência da solução de KNO_3 como agente de lixiviação.

Tabela 1.14 – Resultados dos experimentos de adsorção com as colunas de vermiculita

Cádmio			Chumbo		
[Cd(II)] inicial ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)	n ^a	[Pb(II)] inicial ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)	n ^a
0,10	96 ± 2	6	0,10	98 ± 2	5
0,10	97 ± 2	3	0,10	99 ± 1	3
0,50	97 ± 1	3	0,50	96 ± 2	5
0,10	69 ± 3 ^b	3	0,50	97 ± 1	3
0,10	48 ± 3 ^c	3	0,10	75 ± 2 ^b	3
-	-	-	0,10	78 ± 3 ^c	3

^a quantidade de experimentos efetuados;

^b recuperação obtida após a eluição de 50,0 mL de solução de KNO_3 20 mmol L^{-1} , pH ≈ 5,6;

^c recuperação obtida após a eluição de 50,0 mL de solução de KNO_3 200 mmol L^{-1} , pH ≈ 5,6.

Pode-se verificar que em ambos os casos, o valor de recuperação foi excelente, ficando muito próximo de 100 % para as duas concentrações estudadas 0,10 ou 0,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o que permitiria utilizar a vermiculita como coluna pré concentradora desses íons. Para íons Cd(II) , verificou-se haver considerável lixiviação quando a força iônica é mais elevada. Íons Pb(II) , também sofrem lixiviação, contudo, não parece haver influência da força iônica, ao menos para as condições estudadas. Isso se deve ao fato que a interação entre a vermiculita e íons Pb(II) , é mais pronunciada do que com íons Cd(II) . Embora não investigado sistematicamente, o aumento no valor de vazão para 3,5 mL min^{-1} durante o passo de adsorção de Cd(II) causou redução na % de recuperação e aparentemente não alterava os valores para Pb(II) . Na etapa de dessorção com HNO_3 para a mesma vazão, íons Cd(II) não sofreram influência, enquanto para Pb(II) , ocorreu diminuição na % de recuperação. Isso se deve ao fato da grande superioridade no processo de adsorção de íons Pb(II) frente a Cd(II) . Um ponto a ser destacado, é que uma dada coluna pode ser utilizada e recuperada diversas vezes, mantendo suas características originais.

3.12.2 – Estudo de remoção de íons Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) e Ni(II)

Em função do bom desempenho que a vermiculita apresentou para Cd(II) e Pb(II), o estudo foi estendido para outros íons de relevância ambiental e que podem ser determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA).

Foi avaliada a influência da força iônica, e da matéria orgânica utilizando ácido húmico da Aldrich (AHA). A Figura 1.53 mostra os resultados obtidos pela média de três experimentos.

Figura 1.53 – Estudo de recuperação dos íons metálicos estudados. A = KNO_3 2 mmol L^{-1} ; B = KNO_3 20 mmol L^{-1} ; C = KNO_3 20 mmol L^{-1} e AHA 5 mg L^{-1} ; D = KNO_3 20 mmol L^{-1} e AHA 10 mg L^{-1} . (a, b, c, d) indicam a recuperação de um dado íon na presença dos demais, incluindo Pb(II). Em todos os casos, as soluções foram eluídas na presença de solução tampão de K_2HPO_4 2,5 mmol L^{-1} , pH = 7,5. A concentração inicial dos íons foi 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O experimento incluiu o íon Pb(II), porém o mesmo não foi apresentado, pois o equipamento disponível para a determinação não apresentou limite de detecção compatível com a concentração das amostras, mesmo após a pré concentração de 10 vezes.

Pode ser verificado que a interação de íons Cu(II) com a vermiculita é bastante intensa, em torno de 90% do material foi retido em meio de KNO_3 2 ou 20 mmol L^{-1} . Todavia, a presença dos demais íons metálicos, competindo pelos sítios de adsorção, diminuem a recuperação para um pouco menos de 80%. A presença de AHA reduziu muito

a % de recuperação, a um nível menor que 40%, o que é esperado devido à forte interação entre Cu(II) e AHA (Abate e Masini, 1999); além disso, o pH é propício para formação de complexo solúvel, passando em grande parte pela coluna de vermiculita. No caso de íons Mn(II) e Zn(II) nota-se forte interação com a vermiculita, e pouca influência do aumento da força iônica ou da presença de ácido húmico, mantendo a recuperação em níveis entre 85 e 70% para Mn(II) e entre 80 e 70% para Zn(II). Íons Cd(II) mostraram resultado incoerente com aqueles obtidos por DPASV em fluxo contínuo, em torno de 97%. Isso pode ser devido à concentração mais alta de Cd(II) utilizada nessa série de experimentos. Essa hipótese é reforçada pela grande diminuição da % de recuperação de Cd(II), quando determinada na presença dos demais íons (letras minúsculas do gráfico). A presença de AHA praticamente não influenciou a recuperação de Cd(II), que da mesma forma que íons Zn(II), apresenta interação fraca com AHA (Abate e Masini, 1999). O cátion Ni(II), foi aquele que apresentou a condição de menor capacidade de adsorção, ao redor de 60% em força iônica mais baixa. Além disso, o aumento da força iônica diminuiu a % de recuperação ao redor de 40%. A presença de AHA não influenciou a recuperação de Ni(II), sugerindo que esse íon apresenta fraca interação com ácido húmico.

4 - CONCLUSÕES

As titulações utilizando DPASV como sistema de detecção dos processos de complexação envolvendo ácidos húmicos, mostraram ser uma atrativa ferramenta para esse tipo de estudo. O tratamento de dados, utilizando a função de equilíbrio diferencial (K_{DEF}) permitiu verificar a distribuição de constantes de estabilidade condicionais ao longo de todas as titulações voltamétricas além da determinação do parâmetro de heterogeneidade; tendo o inconveniente de não gerar informações com respeito à capacidade de complexação. O método de Scatchard permitiu obter as constantes de estabilidade médias condicionais, bem como as capacidades complexantes. Ambas as formas de tratamento de dados, se mostraram mais adequadas para sistemas onde o efeito de complexação foi mais pronunciado. O estudo utilizando troca de meio por injeção em fluxo, não mostrou benefício aparente, no sentido de remoção de material orgânico adsorvido à gota de Hg, durante a etapa de oxidação por DPASV, sugerindo que a fração complexada continua adsorvida na superfície da gota de Hg, mesmo após a passagem de grandes volumes de solução transportadora.

A cela em acrílico acoplada ao sistema de detecção por DPASV para trabalhar sob condições de fluxo contínuo mostrou algumas vantagens como: bons limites de detecção; boa repetibilidade entre as medidas, mesmo para análises executadas em diferentes dias; boa frequência analítica; menores perdas de íon metálico, por adsorção às paredes da cela de vidro, em especial no caso de íons Pb(II); o fato de trabalhar-se com gota de Hg, não gera os elevados volumes de resíduos tóxicos de Hg(II), observados quando utiliza-se cela de fluxo com filme de Hg. Pode-se citar como principais inconvenientes desse sistema: consumo em torno de 8 mL de amostra durante o tempo de deposição, para as amostras com baixas concentrações; necessidade de desligar a bomba peristáltica antes do início do passo anódico e maior consumo de N_2 , quando comparado ao modo estático.

O processo de adsorção de AHA e AHBB na amostra de vermiculita apresentou dependência tanto de pH como da força iônica, e foi observado de um modo geral aumento no teor de AH adsorvido, com a diminuição de pH e aumento da força iônica, o que favorece o processo de interação por troca de ligante. AHBB mostrou um processo de adsorção mais relevante que AHA, sendo adotado para avaliar a influência no processo de adsorção de íons Cd(II) e Pb(II) com a vermiculita. Tal diferença observada pode ser devida ao maior teor de N em AHBB, oferecendo maior número de sítios de adsorção para interação com os sítios do argilomineral, quando comparada a AHA.

Íons Cd(II) e Pb(II), apresentam um processo de adsorção bastante acentuado com a vermiculita, o que torna esse material bastante atrativo para tratamento de efluentes. Contudo, deve ser observado que em maiores forças iônicas e menores pH, ocorre considerável diminuição na capacidade de adsorção, especialmente para íons Cd(II).

Após tratamento da vermiculita com AHBB, íons Cd(II) apresentaram considerável aumento na capacidade de adsorção, indicando que a presença de matéria orgânica, aumenta os processos de adsorção desse íon em meios como águas, solos e sedimentos. Para íons Pb(II), os resultados obtidos mostram uma influência positiva no processo de remoção, com o aumento da força iônica. Em algumas situações parece haver a tendência de remover o AHBB previamente adsorvido, o que pode ocasionar lixiviação do complexo Pb-AHBB. Isso foi observado em menor escala também para íons Cd(II). Tal fato pode ser devido a forte interação existente entre AHBB e íons Pb(II), fazendo com que esse último desloque facilmente o AHBB adsorvido, aumentando portanto sua mobilidade na forma complexada.

Os métodos empregados para tratar os dados obtidos mostraram-se adequados, tendo, entretanto, algumas limitações. No método de Scatchard, parece ser necessário que as adições de Cd(II) ou Pb(II), excedam a capacidade máxima de adsorção. As isotermas de Freundlich proporcionaram ótimo ajuste, com coeficientes de correlação melhores que 0,99; todavia os parâmetros K_f e $1/n$, não pareceram adequados em boa parte das condições estudadas, para indicar as capacidades de adsorção e as intensidades de ligação.

As colunas de vermiculita apresentaram resultados satisfatórios para estudar a adsorção de íons metálicos. Foi constatado que mesmo em grãos de aproximadamente 1 mm, a vermiculita apresenta interação bastante significativa com íons Cd(II) e Pb(II), quando comparada à vermiculita micronizada. Pode-se inferir que o material de estudo, constitui uma alternativa bastante viável para tratamento de efluentes contendo não apenas Cd(II) e Pb(II), como também outros íons como Cu(II), Zn(II), Mn(II) e Ni(II), embora o aumento de força iônica e a presença de matéria orgânica possam reduzir significativamente o processo de adsorção. Outro ponto importante é que a vermiculita pode ser utilizada e recuperada diversas vezes, e submetida a elevadas concentrações de ácidos, para dessorção dos íons adsorvidos.

Capítulo 2. ADSORÇÃO DE ATRAZINA E METABÓLITOS EM SOLO

1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Herbicidas

São substâncias ou misturas das mesmas que tem como função, destruir, reduzir ou mesmo prevenir o aparecimento de ervas daninhas ou outros tipos de plantas que sejam indesejáveis. Alguns aspectos devem ser mencionados em relação à utilização prática dos herbicidas (Martins, 1995): ❶ seletividade - seletivos ou não seletivos; ❷ absorção pela planta - herbicidas de solo e foliares; ❸ tipos de ação - sistêmicos ou de contato; ❹ tempo de aplicação - pré-plantio, pré-emergente ou pós-emergente. No Brasil as principais culturas de consumo de herbicidas são: soja, milho, cana-de-açúcar, café, arroz, citros, feijão, algodão e trigo (Martins, 1995; Queiroz e Lanças, 1997; Sindag, 1998). Apesar do consumo elevado, o volume de agrotóxicos utilizado pela agricultura brasileira situa-se abaixo dos números registrados em países do primeiro Mundo. No Brasil o consumo médio é de 2,5 kg/hectare, nos Estados Unidos usam-se 10 kg/hectare e, no Japão, 5 kg/hectare (Sindag, 1998). Nos Estados Unidos, o emprego de herbicidas representa por volta de 60% do total de pesticidas (Hatrík e Tekel, 1996) ao passo que no Brasil, esse número fica ao redor de 50% (Sindag, 1998). O consumo de herbicidas e de outros tipos de pesticidas no Brasil pode ser exemplificado conforme Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 - Consumo de pesticidas (t) no Brasil em 1998 ^a

Estados	Herbicidas	Fungicidas	Inseticidas	Acaricidas	Outros ^b
Paraná	28.248	7.483	10.470	142	3.288
São Paulo	26.717	15.422	21.866	10.270	3.013
Rio Grande do Sul	25.136	3.588	5.413	68	2.620
Mato Grosso	17.029	1.266	7.724	18	2.704
Goiás	13.048	1.946	6.557	29	1.702
M. Grosso do Sul	11.604	516	3.326	62	1.288
Minas Gerais	10.202	11.435	14.093	401	970
Demais Estados	19.111	5.498	9.949	290	2.290
Total Brasil	151.095	47.154	79.398	11.280	17.875

^a fonte – Sindag; ^b antibrotantes, reguladores de crescimento, óleo mineral, espalhantes adesivos.

Tabela 2.2 - Consumo de pesticidas (t) no Brasil, por algumas culturas 1998 ^a

Cultura	Herbicidas	Fungicidas	Inseticidas	Acaricidas	Outros ^b
Algodão	3.639	16	8.992	98	480
Arroz	8.693	593	1.079	-	397
Café	7.838	15.831	12.302	21	291
Cana	18.951	-	2.585	-	943
Citros	4.030	4.131	7.875	10.318	252
Feijão	3.652	2.270	3.505	27	400
Milho	27.460	39	3.285	-	616
Soja	63.451	1.803	11.972	-	11.509
Trigo	2.646	1.334	397	-	191
Outras	10.735	21.137	36.389	816	2.796
Total Brasil	151.095	47.154	79.398	11.280	17.875

^a fonte – Sindag; ^b antibrotantes, reguladores de crescimento, óleo mineral, espalhantes adesivos.

A vasta utilização de herbicidas implica em alguns riscos como: prejuízos ao meio ambiente comprometendo solos, águas superficiais e subterrâneas; produção de efeitos tóxicos a diversos sistemas biológicos e aos seres humanos, decorrente da contaminação de alimentos. Contudo, sem o uso de herbicidas muitas lavouras seriam improdutivas e inviáveis economicamente. Nas lavouras, plantas daninhas competem com plantas cultivadas por nutrientes do solo, água e luz solar, diminuindo a produtividade das lavouras e podendo entupir as colheitadeiras, causando enormes prejuízos. Nas áreas urbanas, degradam o patrimônio público e servem de abrigo para roedores e insetos transmissores de doenças. Nas estradas, invadem os acostamentos e atrapalham a sinalização e a drenagem, podendo causar enchentes (Andef).

1.1.1 - Tipos de herbicidas e suas aplicações

No início da década de 1940, as substâncias químicas empregadas como herbicidas, eram em geral não seletivas, e incluíam o clorato de sódio, arsenito de sódio, boratos, produtos de despejo industrial, pulverizações a óleo e o sulfamato de amônio (Shreve e Brink, 1980). Um herbicida de grande importância, que desencadeou o crescimento desse mercado, foi o ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Esse diminuiu a necessidade da capina manual, e após 24 horas de aplicação, as folhas das ervas daninhas murchavam e secavam;

os brotos que se desenvolviam em 48 horas morriam, contudo, permaneciam intactos os pés de maçãs; ou seja, era um herbicida seletivo (Shreve e Brink, 1980).

Alguns dos grupos estruturais de herbicidas que podem ser citados são: ❶ fenoxiácidos, ❷ benzonitrilas, ❸ feniluréias, ❹ uréias substituídas, ❺ sulfoniluréias, ❻ triazinas, ❼ dinitroanilinas, ❽ amidas, ❾ tiocarbamatos e ❿ organofosforados. A Figura 2.1 mostra as estruturas de tais grupos, devendo-se salientar que cada grupo mostrado possui diversos nomes comerciais, com diferentes composições químicas, conforme grupos R1, R2, R3 e R4 (Tadeo e colaboradores, 1996).

Figura 2.1 - Estruturas de alguns grupos de herbicidas (nomes, conforme o texto).

A utilização dos herbicidas difere em função do tipo de cultura a ser colhida, visando um melhor aproveitamento, bem como seletividade. A Tabela 2.3 mostra algumas das aplicações para os grupos de compostos mostrados anteriormente.

Tabela 2.3 - Principais aplicações de alguns grupos de herbicidas

Grupo	Aplicações
Fenoxiácidos ^{a,b}	cereais, trigo e cevada
Benzonitrilas ^a	cereais
Feniluréias ^a	cereais, trigo, cevada e milho
Uréias substituídas ^a	cereais
Sulfoniluréias ^a	cereais, trigo e cevada
Triazinas ^{a, c, d, e, f}	cereais, milho, cana-de-açúcar, frutas cítricas
Dinitroanilinas ^a	arroz, cevada, milho, sorgo
Amidas ^{a, c}	milho, sorgo, cana-de-açúcar, frutas cítricas
Tiocarbamatos ^a	milho, cevada, trigo
Glifosato ^g	diversos

^a Tadeo e colaboradores, 1996; ^b Müller, e Buser, 1997; ^c Queiroz e Lanças, 1997; ^d Durand, e Barceló, 1991; ^e Dean e colaboradores, 1996; ^f Loos e Niessner, 1999; ^g Kataoka e colaboradores, 1996.

1.1.2 - Aspectos Toxicológicos

A maior parte dos herbicidas possui efeitos bastante tóxicos, sendo que alguns oferecem menores riscos aos seres humanos e animais. Pode-se citar entre eles o glifosato (Alloway e Ayres, 1997). Seus resíduos são facilmente inativados no solo por microrganismos a produtos não fitotóxicos, combinando-se com certas fases do solo. Além disso, é excretado não modificado pelos mamíferos e possui meia-vida inferior a 60 dias no solo (Morillo e colaboradores, 1997). Todavia, muitos dos herbicidas empregados são relativamente estáveis e bioacumulativos, podendo apresentar efeitos carcinogênicos, neurotóxicos e teratogênicos (Alloway e Ayres, 1997; Jain e Ali, 1997). A ocorrência do transporte de pesticidas para águas superficiais e subterrâneas é muito grande, sendo assim estabelecidas concentrações máximas de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada pesticida em água para consumo humano, e concentração total de pesticidas de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ conforme EEC Directive (Dean e colaboradores, 1996, Jain e Ali, 1997). A ingestão de alguns herbicidas pode causar febre, náuseas, convulsões, coma, danos renais, etc. A Tabela 2.4 exemplifica o grau de toxicidade de alguns herbicidas.

Tabela 2.4 - Grau de toxicidade de alguns herbicidas (Budavari e colaboradores, 1989)

Herbicida / grupo	LD ₅₀ - (mg kg ⁻¹)
Ametrina / triazinas	590 ^a
Atrazina / triazinas	1750 ^b
Simazina / triazinas	5000 ^a
Simetrina / triazinas	1830 ^a
2,4-D / fenoxiácidos	368 ^b
MCPA / fenoxiácidos	700 ^a
Bromoxinil / benzonitrilas	111 ^b
Isoproturon / feniluréias	3350 ^b
Metolaclor / amidas	2780 ^a
Glifosato / organofosforados	4873 ^a

^a administração via oral em ratos; ^b administração via oral em camundongos.

1.2 – Triazinas

O grupo de herbicidas das triazinas ou *s*-triazinas (triazinas simétricas), foi introduzido em 1954, através da clorazina, seguida da simazina em 1955 (Dean e colaboradores, 1996). Atualmente, duas formulações mais comumente utilizadas a nível mundial, são a atrazina e a simazina, podendo-se citar como exemplo, o consumo de 31 a 33 mil toneladas de atrazina nos Estados Unidos em 1995 (Environmental Research Foundation, 1997).

Os herbicidas do grupo das triazinas são sólidos, apresentam baixa pressão de vapor na temperatura ambiente e solubilidade em água entre 5 e 750 ppm. Essa última característica é dependente do substituinte localizado na posição R3, conforme estrutura 6 da Figura 2.1. A prometona R3 = -OCH₃; prometrina R3 = -SCH₃ e a propazina R3 = Cl; apresentam solubilidades em água de 750; 48 e 8,6 ppm, respectivamente. Outro ponto a ser destacado, é a terminação dos nomes das triazinas, que é indicativo do substituinte localizado na posição R3. Por exemplo -azina; -etrina e -tona; indicam átomo de Cl; grupo metiltio e grupo metóxi, respectivamente (Dean e colaboradores, 1996).

As triazinas atuam no solo, principalmente sobre as sementes de ervas daninhas em seu início de desenvolvimento, podendo ser aplicadas antes, durante ou após o crescimento de uma dada colheita. A efetividade das triazinas após aplicação é dependente de diversos fatores, os quais incluem a estrutura do solo, teor de matéria orgânica, umidade e

distribuição de tamanho de partículas. Para se ter uma idéia, a dose equitóxica de atrazina para um solo com matéria orgânica de 19,3% aumenta três vezes frente a um solo cujo teor é de 8% (Dean e colaboradores, 1996).

São rapidamente absorvidas pelas raízes das plantas, difundindo para as margens das folhas, interferindo com o sistema enzimático responsável pela fotólise da água (Dean e colaboradores, 1996); atua também inibindo a fotossíntese pela interrupção da reação de Hill (Javaroni e colaboradores, 1999).

As triazinas estão entre os poluentes mais comuns que são monitorados pelas autoridades responsáveis por águas, principalmente devido ao enorme uso na agricultura. Além das águas, o monitoramento pode ser efetuado em solos e plantas (Dean e colaboradores, 1996).

1.2.1 - Atrazina

A atrazina (6-cloro-.N.-etil-.N.-isopropil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) apresenta boa seletividade, sendo largamente empregada na agricultura, nas mais variadas culturas; e ainda em margens de rodovias e linhas férreas, e campos de golfe (Loos e Niessner, 1999). No Brasil as culturas que fazem uso da atrazina são: cana-de-açúcar, milho, sorgo, soja, abacaxi, frutas cítricas, sisal e seringueira (Queiroz e Lanças, 1997; Javaroni e colaboradores, 1999; Andef). Os principais produtores no Brasil são: Novartis, Zeneca, Rhône Poulenc Agro, Sipcam Agro (Andef). A Tabela 2.5 exemplifica as doses de aplicação da atrazina para algumas colheitas.

Tabela 2.5 – Doses de aplicação de atrazina ^a para algumas colheitas

Cultura	Pré-emergência ^b (kg ha ⁻¹)	Pós-emergência ^b (kg ha ⁻¹)
Milho	2,5 – 3,5	3,0 – 3,5
Cana-de-açúcar	2,5 – 3,0	3,0 – 3,5
Sorgo	2,0 – 3,5	2,5 – 3,0

^a Valores válidos para a formulação Gesaprim GrDa (880 g kg⁻¹ de atrazina) da empresa Novartis (catálogo técnico da Novartis); ^b a variação de dose, é função principalmente do tipo de erva daninha controlada.

A aplicação do produto citado na Tabela 2.5 pode ser efetuada por meios terrestres, empregando pulverizadores manuais ou pressurizados e pulverizadores tratorizados; ou

mesmo por aplicação aérea utilizando aviões ou helicópteros (catálogo técnico da Novartis do produto Gesaprim GrDA).

A atrazina é um composto polar, massa molar - $215,68 \text{ g mol}^{-1}$, solubilidade em água a 25°C - 70 ppm, sendo bastante solúvel em éter - 12.000 ppm, metanol - 18.000 ppm e clorofórmio - 52.000 ppm (Budavari e colaboradores, 1989). A Figura 2.2 mostra sua estrutura molecular.

Figura 2.2 – Estrutura da molécula da atrazina

Devido ao grande uso, alta persistência e solubilidade relativamente alta em água, esse composto é freqüentemente encontrado em rios, lagos, águas superficiais e subterrâneas. Em função desse grave problema ambiental, a Alemanha proibiu o uso da atrazina desde 1991, sendo, contudo, detectados seus resíduos muito tempo depois (Loos e Niessner, 1999). É encontrada na maior parte da água de consumo na região do meio oeste dos Estados Unidos, sendo mensurável no milho, leite, carne de vaca e outros alimentos (Environmental Research Foudation, 1997). Uma forma de minimizar esse impacto ambiental é gerenciar a aplicação do produto, bem como a irrigação, o que causa diminuição significativa no processo de lixiviação (Asare e colaboradores, 2001).

1.2.2. – Produtos de degradação da atrazina

A persistência da atrazina, ou outros herbicidas em solos é bastante dependente da degradação microbiana, produzindo metabólitos dealquilados no caso das clorotriazinas (Durand e Barceló, 1991; Sabik e colaboradores, 1995). De acordo com o último autor, os produtos de degradação apresentados, possuem significativa toxicidade, devendo ser avaliados os impactos ambientais a eles associados. Desetil-atrazina e desisopropil-atrazina são compostos fitotóxicos, sendo que o primeiro pode ser considerado quase tão tóxico como a atrazina (Graymore e colaboradores, 2001). Um grande número de trabalhos envolvendo a atrazina tem sido publicado, todavia, na maioria dos casos não são incluídos

os principais metabólitos (Berg e colaboradores, 1995; Graymore e colaboradores, 2001). De acordo com Loos e Niessner, 1999; alguns dos processos que causam a degradação dos herbicidas do grupo das triazinas incluem fotólise, oxidação, hidrólise e biodegradação, conduzindo à formação de compostos dealquilados dos grupos que contém amina; pode ocorrer a saída do átomo de Cl, as próprias aminas ou ainda a hidroxilação do átomo situado na posição R3 (estrutura 6 da Figura 2.1). O trabalho de Kolpin e colaboradores (2000) consistiu em analisar 328 amostras de águas subterrâneas, amostradas de 131 poços municipais, sendo constatada a presença de atrazina (AT), desetil-atrazina (DEA), desisopropil-atrazina (DIA) e hidróxi-atrazina (HAT) em 37,4; 32,1; 21,4 e 11,4% das amostras, respectivamente. Isso indica que mesmo a atrazina sendo um composto relativamente persistente, seus produtos de degradação podem ser encontrados em águas subterrâneas, sugerindo que além dos herbicidas, deveriam ser avaliados os efeitos prejudiciais dos metabólitos. Embora a hidrólise da AT seja a reação que ocorre mais rápido com a formação da HAT, os compostos dealquilados como DEA e DIA, são talvez mais importantes para a qualidade de águas subterrâneas, devido suas maiores solubilidades em água (Steinheimer, 1993). Conforme esse autor as solubilidades (ppm) da AT, DEA, DIA e HAT são, respectivamente: 33, 340, 650 e 7, em água destilada e temperatura ambiente. A DEA é o metabólito detectado com maior frequência em amostras de água, devido à facilidade de degradação microbiana da atrazina, e alta solubilidade da DEA, vários autores sugerem utilizar a razão DEA/AT, como parâmetro indicativo de contaminação e de tempo de aplicação da AT, bem como, para traçar o deslocamento da AT (Townsend e Young, 2000). A Figura 2.3 mostra as estruturas de alguns dos metabólitos da atrazina.

Figura 2.3 – Estruturas moleculares de alguns metabólitos da atrazina. A – desetil-atrazina (DEA); B – desisopropil-atrazina (DIA); C – diétilatrazina (DDAT) D – hidróxi-atrazina (HAT).

1.3 – Interação de herbicidas com componentes do solo

Após a aplicação dos herbicidas em uma dada cultura, um aspecto de grande importância é a interação dos mesmos com a matéria orgânica presente no solo e com as diferentes fases minerais. A matéria orgânica é considerada como fator preponderante nos processos de adsorção de herbicidas no solo (Stevenson, 1994).

Diversos mecanismos estão envolvidos na adsorção de compostos orgânicos por argilas. Pode-se citar como principais: ❶ adsorção física ou forças de van der Waals, ❷ atração eletrostática ou adsorção química, ❸ ligações de hidrogênio e ❹ complexos de coordenação. Dependendo das propriedades das espécies orgânicas, podem ocorrer dois ou mais mecanismos ao mesmo tempo (Stevenson, 1994). A Figura 2.4 ilustra um exemplo de ligação por coordenação de uma triazina (Stevenson, 1994).

Figura 2.4 - Ligação por coordenação de uma triazina com argila ou matéria orgânica (Stevenson, 1994).

Pode-se verificar na Figura 2.4, a existência de um íon metálico (*M*), o qual faz parte do mecanismo de ligação. Os efeitos independentes das argilas ou matéria orgânica, não são fáceis de serem compreendidos, pois na maior parte dos solos a matéria orgânica se apresenta intimamente ligada às argilas, provavelmente como um complexo argila-metal-matéria orgânica (Stevenson, 1994). Portanto, esse complexo funciona mais ou menos como uma unidade, do que como entidades independentes.

Estudos comparativos entre argilas e solos ricos em matéria orgânica sugerem que a maior parte dos pesticidas possui maior afinidade pela matéria orgânica do que pelas argilas; e mostram uma diminuição da fitotoxicidade quando o solo é enriquecido com a primeira, ao invés de argilominerais como montmorilonita ou caulinita (Stevenson, 1994).

1.3.1 – Interação da atrazina com componentes do solo

Devido à enorme utilização da atrazina diversos trabalhos têm sido propostos no sentido de elucidar seus mecanismos de interação com matéria orgânica natural, como ácidos húmicos e fúlvicos, bem como a interação com os diferentes argilominerais presentes no solo. Alguns desses trabalhos são expostos a seguir.

Gamble e Khan (1990) apresentam um estudo de interação entre atrazina e solo, sendo constatado que em cinco dias não é atingido o equilíbrio, pois a reação de hidrólise remove atrazina mais rapidamente que a solução externa. Duas semanas são necessárias para obter a constante de equilíbrio e taxa de adsorção, os quais são consistentes com valores obtidos para estudo utilizando ácido húmico. Wang e colaboradores (1992) investigaram o comportamento da atrazina frente a uma amostra de solo e com frações do

mesmo, sendo verificados os efeitos de pH e força iônica do meio. Foi constatado que a agregação de substâncias húmicas, apresenta um importante efeito na ligação com a atrazina; e que a adição de ácido fúlvico ao sistema causa uma competição com a atrazina. Conforme relatado, interação por ligação de hidrogênio é o fator mais relevante no processo de agregação. Gilchrist e colaboradores (1993) efetuaram um estudo entre atrazina e argilas como montmorilonita, caulinita e ilita. Foi observado um processo reversível, e, cineticamente lento, tanto para adsorção como dessorção. Esse efeito é consistente com a difusão do herbicida para o interior das partículas das argilas. Beck e colaboradores (1995) montaram um sistema consistindo de um cilindro de fibra de vidro e poliéster, com diâmetro interno de 78,8 cm por 135 cm de comprimento, preenchido com solo. Esse estudo teve o propósito de estudar o movimento da água, e dos herbicidas atrazina e isoproturon ao longo do cilindro, através de simulação de chuvas artificiais. Os autores concluíram que menos de 1% dos herbicidas aplicados, foram perdidos por lixiviação. Queiroz e Lanças (1997) estudaram os processos de adsorção e dessorção de atrazina, ametrina e metolaclor com cinco solos brasileiros de diferentes teores de matéria orgânica. Foram encontradas correlações significativas entre o coeficiente de adsorção, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions. O coeficiente de adsorção de ambas triazinas, mostrou boas correlações com a solubilidade em água, pKa e massa molecular em relação aos solos avaliados. Monteiro e colaboradores (1999) determinaram a distribuição de ^{14}C -atrazina extraível, bem como a fase ligada, a qual impossibilita a extração. Tal estudo revelou que do total da radioatividade aplicada, de 6 a 24% foram encontradas na fração de humina; de 6 a 15 % na fração de ácido fúlvico; e de 0,4 a 3% na fração de ácido húmico. A quantidade de radioatividade originária da ^{14}C -atrazina ligada diminuiu com a profundidade do solo. Xu e colaboradores (1999) construíram pequenas colunas com amostra de solo, utilizando as mesmas como colunas cromatográficas para HPLC, visando determinar os coeficientes de partição entre o solo e oito pesticidas, incluindo a atrazina. Os autores relatam haver redução do tempo experimental, e da possibilidade de hidrólise no sistema estudado, em relação aos métodos empregando estudo em batelada. Laabs e colaboradores (2000) avaliaram o potencial de lixiviação de oito pesticidas, entre eles, a atrazina, em solo do tipo oxisol, em uma área experimental próxima à Cuiabá em Mato Grosso, durante um período de 28 dias após a aplicação. Para atrazina, foi observado haver dissipação na fase do solo de topo (0-5 cm), seguindo uma função exponencial. O processo de lixiviação após 15 cm de profundidade foi moderado, e o potencial de contaminação relativo da atrazina, efetuado através de um lisímetro, foi

elevado. Argilominerais do tipo 2:1 e a matéria orgânica presente em solos são consideradas as frações de maior influência na retenção de pesticidas, sendo que em muitos estudos, essas fases minerais são desconsideradas (Sheng e colaboradores, 2001). De acordo com os autores, a retenção de atrazina pela matéria orgânica do solo, ou esmectita na forma K^+ , apresenta valores similares, ao passo que a esmectita na forma Ca^{2+} mostra capacidade de adsorção bastante inferior. Isso poderia estar relacionado com a maior esfera de hidratação do Ca^{2+} , quando comparada ao K^+ , pois o primeiro diminuiria o tamanho efetivo dos limites de adsorção entre cátions trocáveis, expandindo as camadas além do espaçamento ótimo de 12,2 Å para adsorção de estruturas aromáticas como da atrazina (Sheng e colaboradores, 2001).

1.4 – Outros estudos de relevância ambiental envolvendo argilominerais

Estudo de interação entre alguns dos herbicidas mais utilizados, com argilas ou argilas modificadas tem sido de crescente interesse. Uma das aplicações que se pode destacar é o desenvolvimento de formulações que permitam a liberação do herbicida no solo de forma mais gradativa, o que poderia minimizar a contaminação de águas subterrâneas. Alguns dos trabalhos que abordam tal assunto são: Fernández-Péres e colaboradores (2001); Lagaly (2001); El-Nahhal e colaboradores (2001). Um outro ponto que tem sido investigado é a possibilidade de utilizar as argilas ou argilas modificadas, para tratamento de águas que contenham herbicidas; o que é um grande desafio, em função das baixas concentrações encontradas. Alguns estudos recentes que merecem destaque são: Socías-Viciano e colaboradores (1998); Konstantinou e colaboradores (2000); Herwig e colaboradores (2001).

1.5 – Processos de extração para análise de herbicidas em matrizes ambientais

Em função da grande variedade de matrizes ambientais o processo de extração e pré-concentração dos analitos é de fundamental importância, visto que um mesmo processo de extração pode não ser eficiente para diferentes amostras, propiciando grandes diferenças na recuperação dos compostos de interesse. As formas de extração utilizadas para amostras ambientais, podem ser divididas em dois grandes grupos: matrizes sólidas e líquidas.

As técnicas de extração e pré-concentração utilizadas para amostras sólidas incluem: ❶ extração por Soxhlet: a amostra é acondicionada em um cartucho de extração e

submetida a processo de lixiviação em um extrator de Soxhlet com o solvente aquecido usualmente entre 8 e 12 horas; ❷ extração por fluido supercrítico (SFE): a amostra é colocada em uma câmara sob alta pressão e extraída por fluido supercrítico (comumente CO₂ entre pressões de 150 e 450 atm e temperaturas de 40 a 150°C), após despressurização do sistema, a amostra é coletada em um pequeno volume de solvente orgânico; ❸ extração por microondas (MAE): a amostra é colocada em um frasco aberto ou fechado, imersa em solvente e submetida a radiação por microondas; ❹ extração por solvente acelerada (ASE): a amostra é acondicionada em um frasco apropriado e pressurizada com solvente em temperatura superior à seu ponto de ebulição, sendo o extrato automaticamente removido e transferido para um frasco. Alguns fatores que influenciam a escolha de uma dada técnica de extração além do custo são: ❶ se o método segue norma padrão como EPA; ❷ a possibilidade de usar maiores quantidades de amostra, com conseqüente diminuição nos limites de detecção, como no caso de extração por Soxhlet e sonicação; ❸ tempo de extração - o qual é mais crítico apenas no caso da extração por Soxhlet, ao passo que para os demais se situa entre 15 a 60 minutos; ❹ volumes de solvente - Soxhlet e sonicação empregam geralmente grandes volumes de solventes que muitas vezes são tóxicos e inflamáveis, ao passo que SFE utiliza volumes da ordem de 5 a 10 mL, e CO₂, o qual não é inflamável, tóxico e nem oferece riscos ao meio ambiente. As técnicas MAE e ASE também empregam baixos volumes de solvente, entre 15 e 40 mL. (Lopez-Avila, 1999).

No caso de matrizes líquidas, as técnicas mais largamente empregadas são: ❶ extração líquido-líquido - a amostra contendo os analitos de interesse é colocada em contato com um solvente imiscível e submetida a agitação em funil de separação, sendo a fração de interesse separada da matriz. Usualmente são necessárias três extrações para uma boa recuperação dos analitos, apresentando o inconveniente de usar grandes volumes de solvente, sendo necessária uma etapa de pré-concentração posterior (Lopez-Avila, 1999); ❷ extração em fase sólida (SPE) - tem sido largamente empregada (Dean e colaboradores, 1996; Hela e colaboradores, 1997; Mendaš e colaboradores, 2001; Carabias-Martínez e colaboradores, 2002), sendo os analitos de interesse retidos em uma fase adsorvente sólida, geralmente de 0,1 a 1 grama contida em um cartucho com volumes entre 1 e 10 mL. O material indesejável é lavado da fase adsorvente, seguido pela dessorção com pequenos volumes de solvente orgânico conveniente, geralmente de 0,2 a 2 mL, o que propicia bons fatores de pré-concentração; ❸ micro-extração em fase sólida (SPME) - está sendo bastante utilizada (Ferrari e colaboradores, 1998; Zambonin e Palmisano, 2000; González-Barreiro, 2000). Os analitos são retidos por processo de adsorção em uma fibra recoberta

ou ligada a um material polimérico, a qual encontra-se acoplada a uma seringa para injeção em cromatografia, funcionando de forma retrátil dentro da agulha. Após a adsorção o material é dessorvido diretamente no injetor do GC pelo efeito da temperatura, ou de um solvente adequado para análise por HPLC (Lopez-Avila, 1999).

1.6 – Extração e pré-concentração de atrazina e metabólitos utilizando SPE

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil e no mundo. Portanto, há a necessidade de um rigoroso monitoramento da aplicação, bem como das áreas de plantio e águas subterrâneas, visando minimizar os impactos ambientais. Tal fato implica no desenvolvimento e estudos de técnicas de pré-concentração, em especial para os metabólitos, cujas concentrações são usualmente inferiores às aquelas observadas para a atrazina. Em função do grande uso da técnica de extração em fase sólida (SPE), diversas fases adsorventes são disponíveis comercialmente, sendo utilizadas em trabalhos de monitoramento ambiental, ou no desenvolvimento e aprimoramento de técnicas, geralmente cromatográficas. De acordo com a literatura as fases mais empregadas são: ❶ octadecil sílica - C-18 (Färber e colaboradores, 1994; Sabik e colaboradores, 1995; Dupas e colaboradores, 1996; Hela e colaboradores, 1997; Carabias-Martínez e colaboradores, 2002); ❷ copolímero de estireno-divinil-benzeno – SDB (Dupas e colaboradores, 1996; Loos e Niessner, 1999; Mendaš e colaboradores, 2001; Carabias-Martínez e colaboradores, 2002); ❸ ácido propil-benzenosulfônico para troca catiônica - SCX (Lerch e Donald, 1994; Sabik e colaboradores, 1995; Lerch e Li, 2001); ❹ carbono grafitizado – GCB (Berg e colaboradores, 1995; Panshin e colaboradores, 2000). Outros materiais adsorventes têm sido investigados, devendo-se enfatizar o uso de polímeros de impressão molecular – MIP (Koeber, 2001), onde o analito de interesse é adicionado a uma mistura polimerizante e retirado após o processo de polimerização, propiciando a formação de um material de alta seletividade pelo composto de interesse.

1.7 – Cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC)

Embora a cromatografia em fase gasosa (GC) seja preferida para determinar herbicidas da classe das triazinas em função dos menores limites de detecção (Dean e colaboradores, 1996), a técnica de HPLC tem sido bastante utilizada, principalmente empregando detector UV, devido aos elevados valores dos coeficientes de absorvidade

molar desses compostos. Além disso, metabólitos como hidróxi-atrazina, requerem o uso de processo de derivatização para uso de GC, o que dificulta seu emprego, favorecendo a utilização de HPLC (Lerch e Donald, 1994; Dean e colaboradores, 1996).

^ A separação e quantificação da atrazina e seus metabólitos efetuada por HPLC, utiliza fase reversa, ou seja, a fase estacionária é apolar, e a fase móvel polar, ao contrário da fase normal. ^ A grande maioria das determinações desses compostos é efetuada utilizando como fase estacionária, colunas de octadecil-silano (C-18), ou octil-silano (C-8). As fases móveis são geralmente compostas por acetonitrila ou metanol com solução aquosa de acetato de sódio em pH ao redor de 4,5 ou hidrogeno-fosfato de potássio em pH por volta de 7. Embora hajam diversos tipos de sistemas de detecção disponíveis, apenas o detector UV atende às determinações em níveis de concentrações de atrazina e metabólitos compatíveis com amostras ambientais. A Tabela 2.6 mostra alguns dos trabalhos voltados para separação e quantificação por HPLC em fase reversa disponíveis na literatura.

Tabela 2.6 – Alguns trabalhos empregando HPLC em fase reversa para determinação de atrazina e metabólitos em águas, solos e sedimentos.

ANALITOS ^a	MATRIZ	SPE	FE ^c	FM ^d (%)	λ ^e (nm)	RECUPERAÇÃO ^e (%)	LD ^f (ng L ⁻¹)	REFÊRENCIA
AT, DEA, DIA, HAT DEHA, DIHA	Solo	não	C-8	MET:H ₂ O (40:60), em Ac ⁻ 50 mM, pH = 7,4 Isocrático	220	78±4 (AT, DEA, DIA); 73±5 (demais)	Não divulgado	Vermeulen e col., 1982
AT, DEA, DIA	Água	CHS ^b	C-18	ACN:MET:H ₂ O	220; 235; 254	≅ 110; 100; 35	Não divulgado	Steinheimer, 1993
DIA, HAT, DEHA, e outros	Água	C-18	C-8	ACN:H ₂ O ou ACN - H ₂ PO ₄ ⁻	210 e 230 em série	53 - 75	90 - 100	Färber e col., 1994
HAT, DEHA, DIHA, DDHA	Água	SCX	C-8	MET:H ₂ O (40:60)-HAT e (15:85) os demais em H ₂ PO ₄ ⁻ 50 mM, pH 7,5 - Isocrático	220	≅ 90, 96, 86, 60	Não divulgado	Lerch e Donald, 1994
HAT e DDAT, AT, DEA e DIA (GC)	Água e sedimento	SCX	C-18	ACN:H ₂ O (60:40) em H ₂ PO ₄ ⁻ 50 mM, pH 4,5 - Isocrático	240, 223	78,75 (água, sed.), 103, 82 (água, sed.)	150 (água); 1,5 µg kg ⁻¹ (sed.)	Sabik e col., 1995
AT, HAT, DEA, DIA	Água	GCB	C-18	ACN:H ₂ O, H ₂ PO ₄ ⁻ 1 mM, pH 7	220 ou 212	82 - 108	3 - 11	Berg e col., 1995
AT, DEA, DIA e outros	Água	SDB	C-18; C-2	ACN:H ₂ O em Ac ⁻ 0,1 M, pH 4,7	220	80-89; 40, 50	15 - 50	Dupas e col., 1996
HAT, DEHA, DIHA	Solo	SCX	C-8	MET:H ₂ O em H ₂ PO ₄ ⁻ 5 mM, pH 7 - 7,5	210	74-81, 79-88; 64-77	Não divulgado	Lerch e Li, 2001
AT, DEA, DDAT, HAT, DEHA, DIHA e outros	Água	SDB	C-2	ACN:H ₂ O em H ₂ PO ₄ ⁻ 5 mM, pH 7,2	210; 220, 230 e 245	95±9; 99±8, 68±9, 92±12; 103±8, 86±12	20 - 100	Carabias-Martínez e col., 2002

^a AT – atrazina; DEA – desetil-atrazina; DIA – desisopropil-atrazina; HAT – hidróxi-atrazina; DEHA – desetil-hidróxi-atrazina; DIHA – desisopropil-hidróxi-atrazina; DDHA – dideálquil-hidróxi-atrazina; DDAT – dideálquil-atrazina.

^b CHS – ciclohexil-sílica

^c FE – fase estacionária da coluna.

^d FM – fase móvel, quando não identificado como isocrático, a eluição é por gradiente; MET – metanol, ACN – acetonitrila

^e quando não especificado, os valores estão na respectiva ordem da lista de analitos

^f limite de detecção.

1.8 – Cromatografia em fase gasosa (GC)

É mais utilizada no monitoramento dos herbicidas, porém pouco empregada para os metabólitos, pelas razões citadas anteriormente. Todavia, alguns dos detectores acoplados ao GC, como nitrogênio-fósforo (NPD) podem proporcionar limites de detecção bastante atrativos, chegando a superar uma ordem de magnitude quando comparado ao sistema HPLC-UV (Hatrik e Tekel, 1996). Embora haja diversos detectores que podem trabalhar acoplado à GC, os mais apropriados para detecção desses compostos são: ❶ espectrômetro de massas (CG-MS) - é uma poderosa ferramenta de identificação utilizando um banco de dados de espectros de massas como se fosse a “impressão digital” dos compostos. Ao trabalhar no modo de monitoramento de um único íon (SIM), propicia excelentes limites de detecção (Dean e colaboradores, 1996); ❷ NPD - que no caso das triazinas de um modo geral, é um ótimo detector em função dos cinco átomos de nitrogênio presentes nas moléculas (Hatrik e Tekel, 1996); ❸ emissão atômica (AED) - representa uma boa alternativa em relação ao CG-MS, para identificação dos compostos, pois monitora as linhas de emissão dos elementos C, H, P, N, S, Cl, entre outros, permitindo ótima seletividade (Bernal e colaboradores, 1996). Contudo, os LD são mais altos em relação aos outros dois sistemas de detecção (Dean e colaboradores, 1996).

Durand e Barceló (1991) determinaram os herbicidas atrazina, simazina, cianazina e os metabólitos da atrazina, DEA e DIA, além de outros pesticidas, em amostras de solo através do uso de GC-NPD e GC-MS. O limite de detecção partindo de 10 g de solo, e pré concentrando para 400 μL foram semelhantes para ambos detectores, em torno de 2 ng g^{-1} , para uma relação sinal/ruído = 5. Panshin e colaboradores (2000), publicaram um método para determinação de AT, HAT, DEA, DIA e DDAT, através da pré-concentração em cartucho de GCB, derivatização com n-metil-n-(tert-butildimetilsilil) trifluoroacetamida, e posterior determinação utilizando GC-MS. Os níveis de AT em amostras de água de rio próximo ao local de aplicação entre 15 e 57 dias se situaram entre $2,61$ a $8,44 \mu\text{g L}^{-1}$. DEA foi o produto de degradação dominante no primeiro ano e DDAT no segundo. Em amostras de solo os teores de AT foram de $7,3$ a $24 \mu\text{g kg}^{-1}$ e dos metabólitos, abaixo de $5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Yokley e Cheung (2000), reportam um método por GC-MS para determinação de AT, DEA, DIA e DDAT em amostras de água subterrânea. Utilizando o modo SIM, os autores relatam limites de determinação da ordem de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, e recuperações de 90 ± 12 (AT); 92 ± 13 (DEA); 98 ± 16 (DIA) e 85 ± 20 (DDAT).

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Materiais e equipamentos

- ↳ Balança analítica com precisão de $\pm 0,01$ mg para pesagem dos padrões de herbicidas e metabólitos, ou com precisão de $\pm 0,1$ ou 1 mg para pesagens do solo;
- ↳ Balões volumétricos, pipetas e outros materiais diversos;
- ↳ Bomba peristáltica com velocidade variável – Ismatec - 78016-30;
- ↳ Cartuchos para extração em fase sólida (SPE) – Strata C18-E, 200 mg, de 3 mL (lote S01JL0501) e Strata SCX 100 mg, de 1 mL (lote S10JL1901) - Phenomenex;
- ↳ Coluna SB C-18 Zorbax – HP de 150 x 4,6 mm com partículas de 3,5 μm , conectada a uma coluna de guarda C-18 Phenomenex;
- ↳ Cromatógrafo – HPLC – Shimadzu LC-9A, empregando o programa LC Workstation Class-LC10 – Shimadzu - 1994, para aquisição dos dados. Esse equipamento é dotado de um detector para trabalhar na região do UV, modelo SPD 6AV;
- ↳ Dispositivo para filtração de solvente ou água para HPLC com capacidade de 1 L, similar Millipore;
- ↳ Estufa a vácuo;
- ↳ Frascos tipo *vial* de 2 ou 4 mL, dotado de septo de Teflon e silicone;
- ↳ Membranas para filtração de solventes orgânicos ou aquosos - Millipore de 47 mm (FHLC04700) em PTFE modificado com poro de 0,45 μm ;
- ↳ Mesa agitadora horizontal;
- ↳ Micropipetas Gilson com volumes variáveis de 20–100 μL ; 200–1000 μL e de 1–5 mL;
- ↳ Potenciômetro Metrohm 654 com precisão de 0,1 mV ou 0,001 unidades de pH, dotado de eletrodo de vidro combinado Mettler Toledo 405NS-S7/80, Ag/AgCl;
- ↳ Seringa para HPLC com capacidade de 100 μL ;
- ↳ Seringas hipodérmicas em vidro com capacidades de 1 ou 3 mL;
- ↳ Tubos de centrifuga em vidro para efetuar os estudos de adsorção;
- ↳ Unidades filtrantes descartáveis Millex (Millipore) de 25 mm (JBR610076) ou 13 mm (JBR610245) ambos de membrana Durapore com poro de 0,45 μm .

2.2 – Reagentes

- ↳ Acetato de amônio – Merck;
- ↳ Acetonitrila grau HPLC – JT Baker ou Merck;
- ↳ Ácido acético – Merck;
- ↳ Água destilada e desionizada, com condutividade menor que $1 \mu\text{S cm}^{-1}$, obtida através do sistema NANOpure II (Sybron Barnstead);
- ↳ Gás He – ultra puro (UP) – Air Products;
- ↳ Gás N₂ – R – Air Products;
- ↳ Metanol grau HPLC – JT Baker;
- ↳ Padrões do herbicida atrazina e metabólitos - Riedel-de Haën em frascos de 250 mg:
 Atrazina (6-cloro-.N.-etil-.N.-isopropil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – AT;
 Hidróxi-atrazina (6-hidróxi-.N.-etil-.N.-isopropil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – HAT;
 Desetil-atrazina (6-cloro-.N.-isopropil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – DEA;
 Desisopropil-atrazina (6-cloro-.N.-etil-[1,3,5]triazina-2,4-diamina) – DIA;
- ↳ Sal sódico de ácido húmico - Aldrich - AHA;
- ↳ Soluções tampão para calibração do potenciômetro, pH = 4,00 e 7,00 - Riedel-de Haën, fornecidas em ampolas;
- ↳ Demais reagentes utilizados foram da marca Merck ou similar.

2.3 - Amostra

- ↳ Solo coletado em fazenda experimental da ESALQ-USP, em Piracicaba-SP.

2.4 – Coleta, preparo e caracterização da amostra de solo

Foi coletada uma amostra de solo na cidade de Piracicaba – SP em uma Fazenda experimental da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, (ESALQ). A coleta foi conduzida com a colaboração do grupo de pesquisa do Prof. Dr. Godofredo Cesar Vitti da Divisão de fertilidade de solo.

Foram escolhidos quatro pontos em uma área aproximada de 500 m² com pequeno declive, destinada ao plantio de mangueiras na qual não há relato de aplicação de pesticidas. O solo apresentou-se bastante compacto, devido à textura argilosa e a

ocorrência de forte chuva no dia anterior. Utilizou-se uma sonda em aço inox, de 60 cm de comprimento e aproximadamente 3 cm de diâmetro interno, dotada de uma parte cônica de aproximadamente 1 cm em uma das extremidades, de modo a facilitar a inserção no solo. Os pontos destinados à coleta foram próximos ao tronco das mangueiras, sob a copa das mesmas, sendo retiradas folhas e pequenos galhos em uma pequena área, ao redor de 900 cm². A inserção da sonda foi efetuada com auxílio de um martelo de borracha. De cada um dos quatro pontos, foram retiradas 15 amostras entre 0 e 20 cm, sendo as 60 amostras acondicionadas em saco plástico e homogeneizadas posteriormente, totalizando ao redor de 2 kg de solo úmido.

Após a chegada no laboratório, foram determinados umidade e teor de matéria orgânica. Para tal, pesou-se em torno de 2 g (precisão de 0,1 mg) em cadinho de porcelana, secando-se em estufa à $100 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante. O material foi transferido para uma mufla à aproximadamente 250°C , sendo a temperatura elevada até 550°C e mantida durante 2 horas, que foi um tempo suficiente para que pesagens consecutivas apresentassem massa constante. O restante do solo foi espalhado em uma bandeja de plástico para secagem ao ar, durante dois dias. Os torrões foram descompactados com auxílio de um almofariz e pistilo, sem, contudo, triturar o solo, visando evitar a modificação da amostra. Através de uma peneira separou-se os grãos menores que 1 mm, descartando-se pequenos galhos e pedras, sendo a amostra acondicionada em frasco de vidro e mantida em dessecador. Foi medido o pH de uma suspensão 1:1 do solo em água, e em solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹.

2.5 – Caracterização do solo

Foram obtidos os espectros de absorção na região do IV; e efetuadas análise elementar, capacidade de troca catiônica (CTC) e distribuição granulométrica, sendo os dois últimos determinados no Laboratório de análises de solos da ESALQ-USP. Os espectros de absorção na região do IV foram obtidos em um equipamento Bomem MB-100 entre 4000 e 350 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. Para tal, 5 mg da amostra foi prensada com 150 mg de KBr. Visando determinar o teor de carbono orgânico, foi realizado um tratamento do solo com HCl 2 mol L⁻¹, para eliminação de carbonatos (da Silva e colaboradores, 2002), sendo a amostra submetida a uma nova análise elementar. Determinou-se a área superficial total pelo método do éter monoetílico do etileno glicol (EGME), conforme conduzido para a amostra de vermiculita, descrito no Capítulo 1.

2.6 – Preparo dos padrões dos herbicidas

Empregando uma balança com precisão de $\pm 0,01$ mg, foram pesadas massas de cada padrão para um balão de 50 mL, visando obter concentrações de 1000 mg L^{-1} . A HAT, foi previamente dissolvida com 1 mL de HCl 1 mol L^{-1} e juntamente com a DEA, DIA e AT avolumou-se para 50 mL com metanol. Embora não listado no subitem 2.2, utilizou-se inicialmente um padrão de didealquilatrazina (DDAT), o qual foi preparado em concentração de 100 mg L^{-1} em ACN. Essa forma de dissolução dos padrões segue as recomendações comumente citadas na literatura (Steinheimer, 1993; Sabik e colaboradores, 1995; Berg e colaboradores, 1995). De modo análogo aos padrões sólidos, essas soluções estoque foram mantidas em congelador a -18°C , e diluídas na hora do uso de acordo com a necessidade.

2.7 – Otimização do método por HPLC

Foi empregado o equipamento Shimadzu LC 9A, com detector SPD 6AV para trabalhar na região do UV ($\lambda = 220 \text{ nm}$); coluna C-18 Zorbax – HP de $150 \times 4,6 \text{ mm}$, acoplada a uma pré-coluna C-18 Phenomenex. Para aquisição dos dados foi utilizado o programa LC Workstation Class-LC10 - Shimadzu.

A literatura sugere dois sistemas para tamponar o meio da fase móvel, conforme mostrado na Tabela 2.6; geralmente solução tampão de di-hidrogenofosfato de potássio com pH ao redor de 7 ou solução de ácido acético e acetato de amônio pH 4,5. Optou-se por essa última em concentração $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, pois conforme recomendação do fabricante da coluna, deve-se ser evitado o uso de fosfatos. A ACN foi adotada na composição da fase móvel (FM) por apresentar o valor de corte na região do UV em valor inferior ao metanol.

Estudos prévios mostraram ser impraticável a execução dos experimentos contendo os cinco compostos em modo isocrático, o que levou a conduzir os experimentos em eluição por gradiente. Mesmo nessa condição, o tempo de retenção da HAT se situava de modo ao pico da mesma sair na rampa do gradiente, que aliado ao menor coeficiente de absorvidade molar, dificultava ainda mais a determinação desse composto, que é o metabólito da AT mais importante e estudado na literatura. Como a DDAT é o composto de menor relevância nesse estudo, optou-se em excluí-la, já que a presença da mesma requer o início das corridas cromatográficas com cerca de 95% de água na composição da fase móvel, devido a sua maior polaridade, gerando corridas excessivamente longas.

Após otimização do sistema, utilizou-se as seguintes condições: ❶ – FM, A = 90% ACN e 10% água; B = 100% água, sendo ambos em meio de tampão ácido acético/acetato de amônio 2,5 mmol L⁻¹ – pH 4,5; ❷ – programação das bombas - de 0,01 a 4 min, modo isocrático 22% A e 78% B, 4,01 a 9 minutos gradiente linear até 100% de A, 9,01 min – B = 78%, 18 minutos término, estando o equipamento pronto para uma nova injeção; ❸ – vazão de 1,2 mL min⁻¹; ❹ – λ = 220 nm; ❺ – volume de amostra de 20 μ L. A fim de evitar a formação de microrganismos na FM, preparava-se a mesma no dia do uso, e utilizava-se no máximo por mais um dia. A FM foi desaerada com He ultra puro, antes do início do uso, sendo mantida uma vazão mínima desse gás visando evitar a formação de bolhas no sistema. A coluna foi condicionada durante pelo menos 30 minutos antes da utilização, na condição inicial de cada corrida. Nos testes iniciais para determinar as curvas analíticas foram utilizados 7 ou 8 padrões, cobrindo a faixa entre 0,01 e 5,0 mg L⁻¹, sendo porém verificado que com apenas 5 padrões seria possível atender a esse intervalo, de forma a manter confiáveis os coeficientes linear, angular e de correlação.

2.8 – Pré-concentração nos cartuchos de SPE – C-18 e SCX

Essa etapa foi efetuada a fim de verificar a possibilidade de concentrar os analitos nessas duas fases adsorventes, visando detectar níveis de concentrações abaixo do limite de determinação de aproximadamente 2,5 μ g L⁻¹ para AT, DEA, DIA e 5 μ g L⁻¹ para HAT nas condições descritas no subitem 2.8. Ambos cartuchos (C-18 e SCX) foram condicionados com 5 mL de ACN, seguido por 10 mL de solução tampão de Ac⁻ 2,5 mmol L⁻¹, pH = 4,5. Essa operação foi efetuada sob vácuo a aproximadamente 5 mL min⁻¹. Em seguida, 120 mL de uma solução mista contendo AT, HAT, DEA e DIA em concentração de 50 μ g L⁻¹ de cada um, em meio de tampão Ac⁻, pH = 4,5; foi eluída através de cada cartucho empregando bomba peristáltica em vazão de 2,4 mL min⁻¹. Durante essas operações tomou-se o cuidado de manter uma fina camada de cada solução antes de eluir a próxima, evitando a presença de ar dentro da camada da fase. A bomba peristáltica foi adotada para aspirar a solução, pois permitiu um controle muito melhor de vazão do que a bomba de vácuo. De 20 em 20 mL coletava-se cerca de 250 μ L do efluente para monitorar as concentrações dos analitos, utilizando o procedimento conforme subitem 2.7. Novos experimentos foram conduzidos de forma similar, eluindo 10,0; 50,0 ou 100,0 mL da solução, em concentração de 2,5 μ g L⁻¹. Após a eluição os analitos foram dessorvidos em

vazão inferior a $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ por pressão positiva com N_2 , utilizando-se 4 alíquotas de $0,25 \text{ mL}$ de $\text{ACN}:\text{ÁGUA} = 70:30$, em solução tampão de Ac^- $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$ (C-18); ou de solução tampão de KH_2PO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,5$ em $\text{ACN}:\text{ÁGUA} = 25:75$ (SCX). Esses eluatos foram transferidos diretamente para frascos volumétricos de $1,0 \text{ mL}$. Foram efetuados alguns testes em paralelo, utilizando secagem com $\text{N}_2\text{-R}$, para tentar aumentar o fator de pré-concentração, porém as recuperações não foram satisfatórias, conforme será explanado adiante.

2.9 – Tratamento do ácido húmico da Aldrich (AHA)

Um volume de 100 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contida em frasco de polietileno foi desaerado com $\text{N}_2\text{-R}$ durante 15 minutos, e em seguida foram adicionados 15 gramas de sal sódico de AHA e mantido durante mais 15 minutos. Essa suspensão resultante foi centrifugada a 2300 rpm por 30 minutos e a fase sobrenadante foi tratada com HCl 6 mol L^{-1} até $\text{pH} = 1$. O AHA precipitado foi centrifugado como anteriormente e lavado com água destilada diversas vezes para remoção do excesso de íons, sendo diluído para 250 mL . Foi determinada a concentração de AHA pela secagem de uma alíquota de $1,0 \text{ mL}$, a 100°C , seguida pela calcinação desde a temperatura ambiente até 600°C . Uma parte do material foi seca a 100°C e mantida em dessecador, sendo efetuada análise elementar e IV. Todas as análises, exceto IV, foram efetuadas em triplicata.

2.10 – Tratamento da amostra de solo com AHA

A fim de elevar a concentração de matéria orgânica da amostra de solo, foi efetuado um tratamento com a suspensão de AHA obtida conforme subitem 2.9. Parte dessa suspensão teve o pH ajustado em 5,2 com solução de KOH 2 mol L^{-1} . Uma amostra de 30 gramas de solo foi tratada com 34 mL da suspensão de AHA em pH 5,2, em um almofariz de vidro, sendo a mistura resultante homogeneizada e mantida sob agitação em uma mesa agitadora horizontal durante 6 horas. A pasta resultante foi homogeneizada sendo adicionados mais 10 mL de água desionizada e mantido durante a noite sob agitação. Adicionou-se por volta de 5 mL de água desionizada, sendo o material suavemente descompactado e homogeneizado com o auxílio de um pistilo de vidro. A mistura obtida foi seca em estufa a vácuo a 35°C durante 48 horas, sendo novamente descompactada com

o pistilo de vidro. Ambas amostras, tratada ou não tratada com AHA foram mantidas em dessecador.

2.11 – Estudo de adsorção e dessorção da atrazina e metabólitos no solo e solo modificado

Em uma fase inicial foi tentado utilizar 0,1000 g de solo, para um volume final de 5 mL. Contudo, o efeito de interação entre os compostos e o solo foi pouco pronunciado, e optou-se em utilizar 1,000 grama do mesmo. Determinou-se o tempo de equilíbrio, mantendo-se 1,0 g de solo em 5,0 mL de solução mista de AT, HAT, DEA e DÍA 0,50 mg L⁻¹ em meio de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, em 7 tubos de centrifuga de 10 mL em vidro, entre 2 e 24 horas sob agitação em uma mesa agitadora horizontal, sendo o conjunto de tubos mantidos no escuro. Após cada tempo de equilíbrio, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm durante 15 minutos, as fases sobrenadantes separadas, tamponadas com solução tampão de Ac⁻ de modo a obter concentração de 2,5 mmol L⁻¹ em pH = 4,5, filtradas em membrana 0,45 µm para frascos, e analisadas conforme subitem 2.7.

Os experimentos de adsorção foram efetuados de modo análogo, porém utilizando-se 13 concentrações crescentes dos padrões entre 0,00 (prova em branco) e 50,0 mg L⁻¹ (concentração mais elevada); o volume final foi de 5,0 mL, sendo adotado tempo de equilíbrio de 24 horas, conforme experimento anterior. O pH observado no início do experimento e após 24 horas foi semelhante, em torno de 5,2 para todos os casos, mesmo na suspensão de maior concentração dos padrões, não foi observada queda no valor de pH, devido ao meio ácido proporcionado pela necessidade de utilizar HCl para dissolução da HAT. Após a centrifugação, retirou-se 3,5 mL da fase sobrenadante para análise, tamponando-se e filtrando-se como anteriormente, exceto as soluções de concentrações mais elevadas, as quais foram diluídas dez vezes antes de tamponar e filtrar. Adicionaram-se 3,5 mL de solução de CaCl₂ a cada tubo, re-suspendendo a massa de solo compactada no fundo do tubo, sendo novamente os tubos mantidos em agitação por mais 24 horas. Repetiu-se o procedimento de centrifugação e retirada das alíquotas como anteriormente, sendo as soluções de concentrações supostamente mais elevadas, diluídas cinco vezes. Utilizou-se esse procedimento para avaliar o processo de dessorção de forma semelhante a Moorman e colaboradores (2001). Todas essas etapas foram efetuadas de modo idêntico para a amostra de solo modificada com AHA, obtida conforme subitem 2.10. Nesse caso os valores de pH após 24 horas em equilíbrio se situaram entre 5,1 e 5,2. Com exceção do

experimento para determinar o tempo de equilíbrio, todas as demais análises foram conduzidas em duplicata. As concentrações remanescentes da AT e dos metabólitos nas fases sobrenadantes foram determinadas conforme subitem 2.7, utilizando cinco padrões entre 0,01 e 5,0 mg L⁻¹, para construir a curva analítica, sendo os mesmos preparados a cada série de experimentos, e mantidos em mesmas condições de agitação das amostras e prova em branco.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Resultados da caracterização do solo e AHA

A suspensão de ácido húmico da Aldrich (AHA) preparada para modificar o solo, apresentou os seguintes resultados: Concentração em base livre de cinzas (g L^{-1}) = $28,0 \pm 0,6$; pH = 2,5. Para a amostra seca, obteve-se teor de cinzas (%) = $8,0 \pm 0,5$; análise elementar (%) – C = $49,7 \pm 0,1$; H = $4,3 \pm 0,1$ e N = $0,65 \pm 0,02$. Todos os resultados foram obtidos pela média de três experimentos. A Tabela 2.7 mostra os resultados obtidos em base seca da caracterização do solo e do solo modificado. As análises foram efetuadas em triplicata, exceto aquelas realizadas no Laboratório da ESALQ-USP.

Tabela 2.7 – Resultados da caracterização do solo e solo modificado

Parâmetro	Solo	Solo - AHA
Matéria orgânica 550°C (%)	$9,09 \pm 0,05$	-
C (%)	$1,58 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,2$
H (%)	$0,76 \pm 0,04$	$1,03 \pm 0,02$
N (%)	$0,07 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$
C (%) - após tratamento com HCl	$1,92 \pm 0,02$	-
Areia / silte / argila (%) ^a	29 / 18 / 53	-
CTC ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) ^a	185,2	-
Área superficial total ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^b	$49,3 \pm 0,07$	-

^a determinado pelo Laboratório de análises de solos da ESALQ-USP;

^b determinado conforme Capítulo I (Cihacek e Bremner, 1979).

A distribuição granulométrica indica que o solo é bastante argiloso, conforme laudo da ESALQ-USP. O tratamento com AHA propiciou um incremento considerável de matéria orgânica, visando verificar possíveis diferenças nos posteriores estudos de adsorção. O teor de C após tratamento com HCl deveria ser igual ou inferior ao do solo sem tratamento, contudo, o valor de C foi superior, possivelmente devido a erro analítico, pois os teores de H e N (não mostrados) foram também superiores, sugerindo que o C presente na amostra é predominantemente orgânico. A Figura 2.5 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do solo, solo modificado com AHA e do AHA.

Figura 2.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de solo, solo-AHA e AHA.

O espectro de absorção na região do IV praticamente não apresentou modificação, após tratamento com AHA, onde são mostradas diversas bandas de absorção em função das vibrações de estiramento do grupo -OH entre 3400 e 3700 cm^{-1} ; e entre 1000 e 1100 cm^{-1} a banda devida a vibração de estiramento do grupo Si-O . Com exceção de um pequeno deslocamento da banda em 1636 cm^{-1} para 1629 cm^{-1} , e da redução na intensidade em $793,753$ e 693 cm^{-1} , não foram observadas outras diferenças, o que sugere não ter ocorrido interação pronunciada entre o solo e AHA. Em função das pequenas diferenças observadas, não foi dado prosseguimento a esse estudo, no sentido de verificar algum tipo de ligação entre o solo e AHA. O AHA mostrou as bandas características de substâncias húmicas de acordo com a literatura (Stevenson, 1994).

3.2 – Avaliação dos cromatogramas e das curvas analíticas por HPLC

As Figuras 2.6 e 2.7 mostram respectivamente os cromatogramas de uma solução de concentração $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, com sua prova em branco e da região em modo isocrático de uma solução de concentração $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 2.6 – Cromatograma dos compostos AT, HAT, DEA e DIA $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. (—) AT, HAT, DEA e DIA; (—) prova em branco. Condições: FM, A = 90% ACN e 10% água; B = 100% água, sendo ambos em meio de tampão ácido acético/acetato de amônio $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, pH = 4,5; programação das bombas - de 0,01 a 4 min, modo isocrático 22% A e 78% B, 4,01 a 9 minutos gradiente linear até 100% de A, 9,01 min – B = 78%, 18 minutos término; vazão de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$; $\lambda = 220 \text{ nm}$; volume de amostra = $20 \mu\text{L}$.

Figura 2.7 – Cromatograma dos compostos AT, HAT, DEA e DIA $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$. Condições conforme Figura 2.6.

Conforme Figura 2.6, a separação dos compostos é executada facilmente e a corrida cromatográfica não pôde ser efetuada em tempo inferior a 18 minutos, para permitir uma boa estabilização da linha base. Tentou-se diminuir o tempo de análise, iniciando-se com concentração de ACN superior a 22%, porém houve sobreposição dos picos da DIA e HAT. O início da corrida em modo isocrático permitiu obter melhor resposta para HAT, pois em tentativas iniciais para incluir a DDAT, o pico da HAT se situava na região da rampa do gradiente, dificultando sua integração e quantificação. A determinação da concentração dos compostos sem pré-concentração, pode ser efetuada a partir de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ conforme mostrado na Figura 2.7. Abaixo dessa concentração a determinação da HAT ficava sujeita a variações pelos baixos valores de área de pico. Foi mostrada apenas a região no modo isocrático, pois devido à baixa atenuação utilizada, ficou impraticável mostrar o pico da AT devido à enorme discrepância entre as alturas dos picos e da rampa do gradiente. As Figuras 2.8 e 2.9 mostram, respectivamente, o trecho inicial de uma curva analítica, com concentrações de $0,01$ a $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ e outra entre $0,01$ e $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Figura 2.8 – Parte inicial de uma curva analítica. Concentrações entre $0,01$ e $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$. As barras de erros são referentes às áreas médias de três injeções.

Figura 2.9 – Curvas analíticas com concentrações entre 0,01 e 5,0 µg mL⁻¹.

Pode-se verificar que mesmo no trecho inicial das curvas conforme Figura 2.8, o valor dos desvios não é muito elevado e os coeficientes de correlação são próximos de 0,99. Embora não mostradas na Figura 2.9, as equações de reta obtidas foram: AT ($y = 147032x - 39$); HAT ($y = 69008x - 233$); DEA ($y = 139460x + 90$); DIA ($y = 144543x + 157$), onde y representa a área de pico e x a concentração em µg mL⁻¹. Os coeficientes de correlação foram melhores que 0,9999. Observa-se não haver tendência de elevação nos valores dos coeficientes lineares, em comparação aos trechos iniciais das curvas analíticas conforme Figura 2.8. Verificou-se não ser necessário calcular as concentrações das amostras utilizando duas curvas analíticas, apesar da extensa faixa de concentração, que é uma característica dos detectores UV-VIS, cuja faixa linear é ampla. Foi adotado o uso de uma curva com cinco pontos em concentrações (µg mL⁻¹): 0,01; 0,05; 0,25; 1,00 e 5,00.

3.3 – Avaliação dos cartuchos de SPE C-18 e SCX

Esse estudo foi efetuado visando verificar a possibilidade de utilizar os cartuchos de SPE para pré-concentração ou *clean-up* dos extratos provenientes do estudo de adsorção. Inicialmente foi efetuado um teste com solução de concentração inicial de 0,05 µg mL⁻¹ para verificar o comportamento de ambas as fases frente aos compostos. Os resultados para o cartucho C-18 (200 mg) são mostrados na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Eluição de 120 mL de uma solução contendo AT, HAT, DEA e DIA. Concentração inicial de $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada um dos compostos.

Conforme Figura 2.10, DIA mostrou pouca afinidade pela fase C-18, sendo que em cerca de 80 mL, o efluente apresentou concentração de $0,047 \mu\text{g mL}^{-1}$. No caso da HAT, após 20 mL o efluente mostrou concentração aproximada de $0,003 \mu\text{g mL}^{-1}$, indicando razoável afinidade por essa fase. DEA teve comportamento semelhante, não apresentando sinal após a eluição de 20 mL de solução. A AT não foi mostrada, pois após a passagem de 120 mL de solução, os extratos não apresentaram concentrações mensuráveis, indicando que não foi atingida a saturação da fase. Para o cartucho SCX (100 mg), após a eluição de 20 mL de solução, AT, DIA e DEA apresentaram concentração ao redor de $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$, ao passo que para a HAT o ensaio foi conduzido até 220 mL, sendo que após esse volume, obteve-se sinal de área mensurável, porém muito baixo. Esse teste mostrou que a AT apresenta grande afinidade pela fase C-18, e HAT pela fase SCX, ao passo que DIA e DEA mostram menor afinidade por ambas as fases. A concentração utilizada de cada um dos compostos foi muito elevada; talvez em menores concentrações e volumes de afluente, seja possível pré-concentrar DEA e DIA.

A Tabela 2.8 mostra a segunda parte do teste visando avaliar o desempenho dos cartuchos, sendo eluído através dos mesmos, 100,0; 50,0 ou 10,0 mL de solução contendo os quatro compostos em concentração $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo a dessorção efetuada com 1 mL do eluente apropriado. Nesse caso foram utilizados cinco padrões para construir a curva analítica com concentrações entre 10 e $250 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 2.8 – Recuperações dos cartuchos C-18 (200 mg) ou SCX (100 mg)

Volume (mL) / cartucho	% de recuperação			
	AT	HAT	DIA	DEA
100 / C-18	97 ± 2	71 ± 2	23 ± 1	64 ± 2
50 / C-18	93 ± 1	80 ± 3	35 ± 1	82 ± 1
10 / C-18	91 ± 1	95 ± 14	88 ± 6	98 ± 6
100 / SCX	49 ± 1	100 ± 1	16 ± 1	9 ± 1
50 / SCX	35 ± 2	99 ± 6	17 ± 1	9 ± 1
10 / SCX	100 ± 3	98 ± 6	110 ± 3	98 ± 4

^a expressam a média de três determinações.

Para o cartucho C-18 constatou-se que o aumento de volume de solução causa grande diminuição na recuperação dos metabólitos, estando de acordo com a literatura (Sabik e colaboradores, 1995), pois ao mesmo tempo em que o composto é adsorvido, o excesso de solução que passa através da fase contida no cartucho acaba promovendo a dessorção (Dean e colaboradores, 1996). Para a AT foram observadas boas recuperações para os três volumes estudados; decorrente da interação mais forte existente com a fase C-18. Para o cartucho SCX a HAT mostrou excelente recuperação, estando de acordo com a literatura (Lerch e Donald, 1994). O valor de pH 4,5 foi suficiente para protonar a HAT, permitindo sua retenção no grupo sulfônico da fase SCX. Por outro lado, a dessorção da HAT requer uma elevada concentração salina, visando garantir a troca catiônica da HAT, sendo que ao mesmo tempo o valor de pH 7,5 pode garantir a desprotonação da HAT, auxiliando no processo de dessorção. Todavia, esse valor de pH diminui drasticamente a solubilidade da HAT em solução aquosa, o que requer o uso de solvente orgânico na solução para dessorção (Lerch e Li, 2001). Para contornar essas dificuldades utilizou-se solução de KH_2PO_4 0,2 mol L⁻¹, em pH 7,5 contendo 25% de acetonitrila, similar ao proposto por Lerch e Donald (1994). Para os demais compostos não foram observados bons valores de recuperação, exceto para o volume de 10 mL, cujos valores parecem incoerentes, pois comparados ao volume de 50 mL apresentam grande discrepância. Foi efetuado um teste em paralelo, utilizando 2 mL para dessorção dos analitos, não sendo constatadas diferenças sistematicamente maiores nos percentuais de recuperação, indicando que 1 mL foi um volume adequado, permitindo um maior fator de pré-concentração. Foram efetuados alguns testes para verificar a possibilidade de volatilizar os

extratos concentrados, a fim de proporcionar maiores fatores de pré-concentração. Contudo, optou-se em não empregar esse procedimento, pois ao volatilizar volumes conhecidos dos compostos em acetonitrila, utilizando N_2 , as recuperações obtidas foram relativamente baixas, especialmente para a AT. Utilizando 1,0 mL dos padrões de 0,01 e 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$, obteve-se respectivamente recuperações (%) da ordem de 65 e 66 (AT); 71 e 86 (HAT); 83 e 89 (DIA) e 77 e 86 (DEA).

3.4 – Estudo de adsorção no solo

Foi conduzido um ensaio inicial para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio conforme mostrado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Tempo de equilíbrio dos compostos AT, HAT, DEA e DIA com a amostra de solo. Condições: 1,0 grama de solo em 5,0 mL de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , contendo os compostos em concentração inicial de 0,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Pode-se verificar que o sistema atinge o equilíbrio em aproximadamente 5 horas, embora ainda ocorra uma leve diminuição na concentração após esse tempo, de acordo com a Figura 2.11. Assim foi adotado para o estudo de adsorção um tempo de equilíbrio de 24 horas. O gráfico permite verificar que a HAT possui uma afinidade pelo solo bem maior frente aos demais compostos estudados.

Para determinação das curvas de adsorção entre o solo ou o solo modificado com AHA, os experimentos foram conduzidos com concentrações de analitos entre 0,01 e 50 μg

mL^{-1} , tendo doze pontos cada série e mais uma amostra em branco, sendo efetuados em duplicata. Como foi utilizado um volume de 5,0 mL para os experimentos, não se empregou os cartuchos de SPE conforme planejado, pois os fatores de pré-concentração seriam muito pequenos não compensando o ganho obtido. Além disso, seriam efetuados os ensaios de dessorção, não sendo possível retirar todo o volume para pré-concentrar. Todavia, os casos mais críticos onde poderia haver comprometimento da qualidade dos cromatogramas na determinação das concentrações, seriam para as amostras tratadas com AHA em função do maior teor de matéria orgânica. Contudo, a presença de AHA nos experimentos não chegou a afetar muito a linha base, de acordo com a Figura 2.12. Foi conduzido um experimento preparando-se um padrão de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ na presença do extrato de um branco de solo-AHA, que ao ser comparado com o padrão sem AHA, mostrou valores de recuperação entre 94 e 98% para os quatro compostos.

Figura 2.12 – Cromatogramas de um padrão na presença ou na ausência de AHA. (—) padrão de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$; (—) fase sobrenadante com concentração inicial de $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ na presença de AHA.

A Figura 2.13 mostra as curvas de adsorção obtidas para a AT e HAT, e a Figura 2.14 para DIA e DEA. Como a faixa de concentrações é muito ampla, são mostrados os gráficos detalhando a região inicial das curvas de adsorção, ao lado direito de cada gráfico. O pH de todas as suspensões antes ou após 24 horas de equilíbrio, na ausência ou na presença de AHA, se situou entre ao redor de 5,20.

Figura 2.13 – Curvas de adsorção para AT e HAT. Linha contínua - amostra de solo e linha pontilhada – solo-AHA. Tempo de equilíbrio – 24 horas; meio = CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os gráficos ao lado direito são referentes aos trechos iniciais das respectivas curvas.

A HAT apresentou um processo de interação com o solo muito mais pronunciado que a AT, mostrando um teor de HAT adsorvido da ordem de $75 \mu\text{g}$ por grama de solo, frente a $25 \mu\text{g}$ para AT, considerando a maior concentração inicial utilizada. A presença do AHA aumentou significativamente a capacidade de adsorção dos compostos ao solo, em especial para a HAT. As curvas obtidas para a AT e HAT apresentam comportamento similar às isotermas do tipo L, o que reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e adsorvente. No caso da HAT com solo-AHA, o perfil da isoterma tende ao tipo H, indicando interação muito forte do tipo adsorção química (Mc Bride, 1994). A maior interação observada para HAT é dada provavelmente em função do valor de pK_a ao redor

de 5,15 frente ao pK_a da atrazina que é aproximadamente 1,7; ou seja, a HAT é mais facilmente protonável, facilitando o mecanismo de adsorção nos sítios disponíveis do mineral ou da matéria húmica (Mc Bride, 1994; Stevenson, 1994). Isso é constatado também para outros herbicidas como prometrina (pK_a 4,05) e prometona (pK_a 4,28), cujos processos de adsorção em pH ao redor de 4 são muito mais pronunciados do que para menores valores de pH (Mc Bride, 1994). Assim, herbicidas como atrazina apresentam processo de interação menos pronunciado com solo, já que em condições normais, o pH do meio não é favorável ao processo de adsorção.

Figura 2.14 – Curvas de adsorção para DIA e DEA. Linha contínua - amostra de solo e linha pontilhada – solo-AHA. Tempo de equilíbrio – 24 horas; meio = CaCl_2 0,01 mol L^{-1} . Os gráficos ao lado direito são referentes aos trechos iniciais das respectivas curvas.

Na ausência de AHA, as curvas para DIA e DEA apresentaram perfis semelhantes à AT, porém tendendo às isotermas do tipo C, ou seja, adsorção constante ao longo da faixa de concentração estudada (Mc Bride, 1994). A presença de AHA aumentou a quantidade de DEA e DIA removidas da fração líquida, porém de forma menos acentuada que a AT, apresentando teores em $\mu\text{g por g}$ de solo próximos a 50, 40 e 80 para DIA, DEA e AT respectivamente, sendo bastante inferiores à 180 para HAT.

3.5 – Estudo de dessorção

A Figura 2.15 mostra as curvas do percentual de remoção do material inicialmente adsorvido nos ensaios de dessorção para AT e HAT, e a Figura 2.16 para DEA e DIA. O valor de pH após 24 h se manteve entre 5,10 e 5,20; para os experimentos com solo ou solo tratado com AHA.

Figura 2.15 – Curvas de dessorção para AT e HAT. Linha contínua - amostra de solo e linha pontilhada – solo-AHA. Tempo de equilíbrio – 24 horas; meio = CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os gráficos ao lado direito são referentes aos trechos iniciais das respectivas curvas.

Figura 2.16 – Curvas de dessorção para DEA e DIA. Linha contínua - amostra de solo e linha pontilhada – solo-AHA. Tempo de equilíbrio – 24 horas, meio = CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os gráficos ao lado direito são referentes aos trechos iniciais das respectivas curvas.

Deve-se enfatizar que restaram $1,5 \text{ mL}$ da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ juntamente com os quatro analitos, antes da adição de $3,5 \text{ mL}$ de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para avaliar o processo de dessorção. Essas concentrações esperadas foram subtraídas das concentrações finais após a análise dos extratos contendo os analitos dessorvidos.

Para a AT, pode ser verificado que a dessorção do material se situa entre 20 e 40% do herbicida inicialmente adsorvido, e que a presença do AHA não promoveu alterações perceptíveis. A HAT indica ser bastante influenciada pela presença de AHA, confirmando a alta capacidade de interação desse metabólito com substâncias húmicas, conforme a literatura (Lerch e Donald, 1994). Já no caso de DEA e DIA, observa-se um efeito contrário exercido pelo ácido húmico, elevando de forma significativa a retirada do material inicialmente adsorvido ao longo de toda a faixa estudada. Isso sugere que mesmo em solos ricos em matéria orgânica, esses metabólitos podem permear mais facilmente tendo boa chance de atingir o lençol freático.

3.6 – Tratamento dos dados

3.6.1 – Método de Scatchard

Plotando-se a relação entre a concentração do herbicida ou metabólito ligado $[HL]$ e a concentração livre $[H]$ em função de $[HL]$, obtém-se uma curva, sendo que quando há uma diferença significativa nos valores da constante média de estabilidade condicional (K), pode-se observar duas regiões lineares, conforme mostrado na Figura 2.17. A relação entre os coeficientes linear e angular fornece a capacidade de adsorção (C_a).

Figura 2.17 – Gráficos de Scatchard para AT, HAT, DIA e DEA. Amostra de solo (linha contínua) e amostra de solo-AHA (linha pontilhada).

Na ausência de AHA é possível verificar a existência de duas regiões de inclinações bastante diferentes para os quatro compostos estudados conforme Figura 2.17, o que caracteriza duas classes de sítios de constantes de estabilidade distintas. Para o solo tratado com AHA, verifica-se um grande aumento na capacidade de adsorção em todos os casos, embora para a AT, observa-se um ponto cujo valor médio de $[HL]/[H]$ foi bastante discrepante. Apesar de haver uma elevação no processo de adsorção com a presença de AHA, deve-se enfatizar que as ligações são mais fracas, o que pode ser evidenciado pela presença de trechos mais longos da classe de sítios de menor inclinação para DIA e DEA com solo-AHA. Ambos metabólitos apresentaram fraca interação com essa amostra, sendo que no caso da DEA observou-se uma tendência de haver duas classes de sítios de adsorção. Tal fato corrobora o processo de dessorção mais pronunciado que foi observado para o estudo desses dois compostos com solo-AHA, conforme Figura 2.16.

A HAT é o metabólito da AT formado em maior quantidade, de grande persistência no solo e que apresenta lento processo de lixiviação (Lerch e Donald 1994), o que a torna bastante estudada. Em um estudo visando determinar a concentração de compostos derivados da AT em solo, Lerch e Li (2001) mostram a análise de três solos, onde HAT apresentou 73% do total de compostos derivados da AT, essa última cerca de 5,8%, DIA – 0,92%, DEA – 2,1% e outros compostos hidroxilados cerca de 18%. Isso sugere que grande parte dos sítios de adsorção dos solos são ocupados pela HAT, o que aliado a sua baixa solubilidade em água, cerca de 7 mg L^{-1} , evita um processo acentuado de lixiviação. Em contrapartida os metabólitos DIA e DEA e a AT possuem solubilidade de 650, 340 e 33 mg L^{-1} respectivamente (Steinheimer, 1993); possuem ligações menos intensas com constituintes do solo frente a HAT, tendo menor preferência pelos sítios de adsorção. Tais características indicam que esses compostos devem apresentar maior probabilidade de atingir águas subterrâneas que a HAT, sendo assim de grande importância o estudo dos mesmos. A C_a total ($\mu\text{g g}^{-1}$), para a amostra de solo e solo-AHA foram, respectivamente, ao redor de: 42 e 147 (AT); 130 e 315 (HAT); 36 e 69 (DEA) e 56 e 88 (DIA); o que confirmou a grande elevação no processo adsorativo na presença de AHA. Os valores de r^2 se situaram ao redor de 0,95.

3.6.2 – Isotermas de Freundlich

Essa forma de tratamento de dados é bastante utilizada para estudos de adsorção envolvendo solos e argilominerais com herbicidas (Konstantinou e colaboradores, 2000; Moorman e colaboradores, 2001). A Figura 2.18 mostra as curvas obtidas, onde HL representa a quantidade do herbicida ou metabólito adsorvido por grama de solo, e H a concentração em equilíbrio. Embora tenha sido usado o termo isoterma, a temperatura do sistema ficou ao redor de 24 ± 2 °C, durante o tempo de equilíbrio de 24 horas.

Figura 2.18 – Isotermas de Freundlich para AT, HAT, DIA e DEA. Amostra de solo (linha contínua) e amostra de solo-AHA (linha pontilhada).

Como resultado das isotermas de Freundlich, obtém-se parâmetros indicativos da intensidade de adsorção - $1/n$, e da capacidade de adsorção - K_f , representados pelos coeficientes angular e linear respectivamente. A proximidade das curvas na ausência ou na presença de AHA para DEA e DIA, indica a pequena influência de AHA para esses metabólitos, ao passo que para AT e HAT, verifica-se um maior distanciamento entre ambas curvas. Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Parâmetros obtidos pelo tratamento dos dados com o método de Freundlich

Composto	Inclinação ($1/n$)	Intercepto (K_f)	r^2
AT (solo)	$0,70 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,01$	0,9831
AT (solo-AHA)	$0,80 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,07$	0,9944
HAT (solo)	$0,80 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,02$	0,9823
HAT (solo-AHA)	$0,77 \pm 0,02$	$1,38 \pm 0,04$	0,9992
DEA (solo)	$0,76 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,02$	0,9968
DEA (solo-AHA)	$0,86 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,01$	0,9896
DIA (solo)	$0,77 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,03$	0,9977
DIA (solo-AHA)	$0,83 \pm 0,07$	$0,44 \pm 0,03$	0,9973

Verifica-se um leve aumento nos valores de $1/n$ para a amostra tratada com AHA, exceto para HAT, para a qual os valores são praticamente iguais o que é evidenciado pela condição de paralelismo na Figura 2.18. Isso mostra uma certa incoerência, haja visto, que o processo de dessorção da HAT é o menos pronunciado, o que sugere uma maior intensidade de ligação. Os valores de K_f indicativos da capacidade de adsorção apresentaram a sequência $HAT > AT > DIA > DEA$, para a amostra de solo ou solo-AHA, o que é concordante com o método de Scatchard, embora esse último estime a capacidade total de adsorção. Para todos os casos estudados, observou-se um aumento nos valores de K_f na presença de AHA, o que é concordante com o estudo de interação de atrazina e solos conduzido por Queiroz e Lanças (1997) e Moorman e colaboradores (2001), os quais mostram maiores valores de K_f para solos mais ricos em matéria orgânica. Pode-se verificar ótima linearidade de acordo com os valores de r^2 obtidos, indicando que o modelo de Freundlich foi apropriado ao presente estudo.

4 – CONCLUSÕES

O método empregado por HPLC se mostrou adequado para efetuar as determinações, permitindo separar facilmente os compostos estudados, bem como, quantificar concentrações da ordem de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Embora não utilizados nos estudos de adsorção, os cartuchos de extração em fase sólida (SPE), podem propiciar bons fatores de pré-concentração, da ordem de cem vezes, bem como ótimos níveis de recuperação, ao menos para a AT e HAT, e para pequenos volumes da ordem 10,0 mL para DIA e DEA.

O estudo efetuado demonstrou haver um processo de interação pouco acentuado entre a AT, DEA e DIA com a amostra de solo contendo alto teor de argila, ao passo que a HAT apresentou processo de adsorção bem superior. A presença de AHA aumentou significativamente o processo de adsorção para os quatro compostos estudados; além de diminuir o grau de dessorção para HAT. Todavia, um considerável aumento no processo de dessorção foi observado para DIA e DEA, indicando que esses compostos, juntamente com a AT, poderiam apresentar considerável potencial de contaminação para águas subterrâneas, principalmente na presença de maiores teores de matéria orgânica. Após a formação desses metabólitos, os mesmos se manteriam ligados à matéria húmica adsorvida às fases minerais; e devido à pequena interação existente, esses poluentes seriam facilmente lixiviados. Apesar da HAT ser o metabólito da AT gerado em maior quantidade, foram constatados elevados níveis de adsorção com o solo e com o solo modificado, sugerindo que esse composto deve ter um maior tempo de residência no solo o que poderia eventualmente facilitar sua mineralização. No sentido de elucidar melhor as informações obtidas, seria importante conduzir estudos com diferentes solos e ácidos húmicos, ou solos com diferentes teores de matéria orgânica, além de variar as condições do meio estudado, como pH e força iônica. Os métodos de Scatchard e Freundlich se mostraram adequados para os estudos de interação efetuados, permitindo estimar a intensidade de ligação e capacidade de adsorção.

PROPOSTAS FUTURAS

Estudar as propriedades de adsorção de outros argilominerais além da vermiculita, e óxidos hidratados com poluentes como herbicidas, com ênfase para a classe das triazinas. Pretende-se aprimorar as técnicas analíticas, visando detectar teores dos herbicidas de forma a atender níveis ambientais.

Efetuar tratamentos superficiais nas fases minerais, de forma a proporcionar uma melhor interação com poluentes orgânicos ou inorgânicos. Para atender tal objetivo, pretende-se modificar os materiais de estudo de modo a formar uma camada hidrofílica, hidrofóbica ou ambas nos adsorventes, de acordo com a necessidade. Essas fases minerais modificadas poderiam funcionar como um caminho alternativo no tratamento de efluentes. Além disso, há a possibilidade desses compostos atuarem com fases de pré-concentração para aplicações analíticas, com a vantagem de apresentarem baixo custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✧ Abate, G., 1998. Isolamento, purificação e estudos de complexação de substâncias húmicas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da USP.
- ✧ Abate, G., Masini, J.C., 1999. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. *Química Nova*. 22(5), 661-665.
- ✧ Abate, G., Masini, J.C., 2001. Acid-Basic and complexation properties of a sedimentary humic acid. A study on the Barra Bonita reservoir of Tietê river, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 12(1), 109-116.
- ✧ Alberga, L., Holm, T., Tiravanti, G., Petruzzelli, D., 1994. Electrochemical determination of cadmium sorption on kaolinite. *Environ. Technol.* 15, 245-254.
- ✧ Alloway, B.J., Ayres D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, second edition, Blackie Academic Professional.
- ✧ Altin, O., Özbelge, H. Ö., Doğu, T. 1998. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. *J. Colloid and Interf. Sci.* 198, 130-140.
- ✧ Altmann, R.S., Buffle, J., 1988. The use of differential equilibrium functions for interpretations of metal binding in complex ligand systems: its relation to site occupation and site affinity distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52, 1505-1519.
- ✧ Andef, 2002. Agência Nacional de defesa vegetal, informativo via internet.
- ✧ Arias, M., Barral, M.T., Mejuto, J.C., 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*. 48, 1081-1088.
- ✧ Asare, D.K., Sammis, T.W., Smeal, D., Zhang, H., Sitze, D.O., 2001. Modeling an irrigation management strategy for minimizing the leaching of atrazine. *Agric. Water Manag.* 48, 225-238.
- ✧ ASTM, 1999. *Water and Environmental Technology*, vol. 11.02, Standard Practices for extraction of Trace Elements from sediments D 3974 – 81.
- ✧ Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 166, 153-159.
- ✧ Beck, A.J., Lam, V., Henderson, D.E., Beven, K.J., Harris, G.L., Howse, D.R., Johnston, A.E., Jones, K.C., 1995. Movement of water and the herbicides atrazine and isoproturon through a large structured clay soil core. *Journal of Contaminant Hydrology*. 19, 237-260.

- ✧ Berg, M., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., 1995. Simultaneous determination of triazines including atrazine and their major metabolites hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in Natural Waters. *Anal. Chem.* 67, 1860-1865.
- ✧ Bernal, J.L., del Nozal, M.J., Martín, M.T., Jiménez, J.J., 1996. Possibilities of gas chromatography-atomic emission detection in pesticide multiresidue analysis. Application to herbicide analysis in soils. *J. Chromatography A.* 754, 245-256.
- ✧ Bernhard, J.P., Buffle, J., Parthasarthy, N., 1987. Application of amalgam electrodes in studies of heavy metals under natural water conditions. *Anal. Chim. Acta.* 200, 191-211.
- ✧ Bevilacqua, J.E., 1996. Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimentos do Rio Tietê, S.P. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- ✧ Brindley, G.W., 1955. Identification of clay minerals by x-ray diffraction analysis. *Clay and Clay Technology*, Bulletin 169.
- ✧ Budavari, S., O'Neil, M.J., Smith, A., Heckelman, P.E. (editors), 1989. *The Merck Index*, eleventh edition, Merck & CO., Inc.
- ✧ Buerge-Weirich, H. R., Xue, H., Behra, P., Sigg, L., 2002. Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. *Environ. Sci. Technol.* 36, 328-336.
- ✧ Buffle, J., 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Chichester.
- ✧ Bugarin, M.G., Mota, A.M., Pinheiro, J.P., Gonçalves, M.L.S., 1994. Influence of metal concentration at the electrode surface in differential pulse anodic stripping voltammetry in the presence of humic matter. *Anal. Chim. Acta.* 294, 271-281.
- ✧ Burba, P., Aster, B., Nifant'eva, T., Shkinev, V., Spivakov, B.Y., 1998. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. *Talanta.* 45, 977-988.
- ✧ Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Herrero-Hernández, E., Sánchez-San Román, F.J., Flores, M.G.P., 2002. Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography. Evaluation of pollution due to herbicide in surface and groundwaters. *J. Chromatography A.* 950, 157-166.

- ✧ Caravaca, F., Lax, A., Albaladejo, J., 1999. Organic matter, nutrient contents and cation exchange capacity in fine fractions from semiarid calcareous soils. *Geoderma*. 93, 161-176.
- ✧ Carretero, M.I., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Sci.* 21, 155-163.
- ✧ Carter, D.L., Heilman, M.D., Gonzalez C.L., 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science*. 100, 356-360.
- ✧ Chagas A.P., 1996. Argilas as essências da terra, Ed. Moderna, 1ª ed.
- ✧ Chlou, C.T., Rutheford, D.W., 1993. Sorption of N₂ and EGME vapours on some soils, clays, and mineral oxides and determination of sample surface areas by use of sorption data. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1587-1594.
- ✧ Christl, I., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Kretzschmar, R., 2001. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2512-2517.
- ✧ Chui, Q.S.H., 1998. Contribuição ao Estudo da vermiculita como concentradora de cátions, Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- ✧ Cihacek, L.J., Bremner, J.M., 1979. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 821-822.
- ✧ Conama, 1986, Resolução nº 20, artigo 21. Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- ✧ da Silva, I.S., Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C., 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*. 17, 105-116.
- ✧ Das, N.C., Bandyopadhyay, M., 1991. Removal of lead by vermiculite medium. *Applied Clay Science*. 6, 221-231.
- ✧ Das, N.C., Bandyopadhyay, M., 1992. Removal of copper(II) using vermiculite. *Water Environ. Res.* 64, 852-857.
- ✧ Dean, J.R., Wade, G., Barnabas, I.J., 1996. Determination of triazine herbicides in environmental samples. *J. Chromatography A*. 733, 295-335.
- ✧ Decreto 8468/76, artigo 18 – Lei do Estado de São Paulo.
- ✧ Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., Tang, H., 1999. Complexations in illite-fulvic acid-Cu²⁺ systems. *Wat. Res.* 33(3), 693-706.
- ✧ Dupas, S., Scribe, P., Dubernet, J.F., 1996. On-line and off-line solid-liquid extraction and liquid chromatographic analysis at trace levels, for monitoring of herbicides and

their degradation products in river and fluvio-estuarine freshwater-seawater interfaces.

J. Chromatography A. 737, 117-126.

- ✧ Durand, G., Barceló, D., 1991. Confirmation of chlorotriazine pesticides, their degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples using gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and positive and negative-ion chemical ionization. Anal. Chim. Acta. 243, 259-271.
- ✧ El-Nahhal, Y., Undabeytia, T., Polubesova, T., Mishael, Y.G., Nir, S., Rubin, B., 2001. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. Applied Clay Science. 18, 309-326.
- ✧ Environmental Research Foundation, 1997. Informativo via internet.
- ✧ Eucatex Química e Mineral Ltda. Ficha técnica das características físico-químicas da vermiculita.
- ✧ Färber, H., Nick, K., Schöler, H.F., 1994. Determination of hydroxy-s-triazines in water using HPLC or GC-MS. Fresenius J. Anal. Chem. 350, 145-149.
- ✧ Fernández-Pérez, M., González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Flores-Céspedes, F., 2001. Mobility of atrazine from alginate-bentonite controlled release formulations in layered soil. Chemosphere. 43, 347-353.
- ✧ Ferrari, R., Nilsson, T., Arena, R., Arlati, P., Bartolucci, G., Basla, R., Cioni, F., Del Carlo, G., Dellavedova, P., Fattore, E., Fungi, M., Grote, C., Guidotti, M., Morgillo, S., Müller, L., Volante, M., 1998. Inter-laboratory validation of solid-phase microextraction for the determination of triazine herbicides and their degradation products at ng/l level in water samples. J. Chromatography A. 795, 371-376.
- ✧ Florence, T.M., 1986. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review. Analyst. 111, 489-505.
- ✧ Gamble, D.S., Khan, S.U., 1990. Atrazine in organic soil: Chemical Speciation during heterogeneous catalysis. J. Agric. Food Chem. 38, 297-308.
- ✧ García-Sánchez, A., Alastuey, A., Querol, X., 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: applications to the remediation of polluted soils. The Sci. of the Total Environ. 242, 179-188.
- ✧ Gilchrist, G.F.R., Gamble, D.S., Kodama, H., Khan, S.U., 1993. Atrazine interactions with clay minerals: Kinetics and equilibria of sorption. J. Agric. Food Chem. 41, 1748-1755.

- ✎ González-Barreiro, L. M., Casais, M.C., Cela, R., 2000. Optimisation of alachlor solid-phase microextraction from water samples using experimental design. *J. Chromatography A*. 896, 373-379.
- ✎ Goyer, R.A., Cherian, M.G., 1995. *Toxicology of Metals, Biochemical Aspects*.
- ✎ Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G., 2001. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ. Intern.* 26, 483-495.
- ✎ Hathcock, J.N., 1982. *Nutritional Toxicology*, v.1.
- ✎ Hatrik, Š., Tekel, J., 1996. Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water. *J. Chromatography A*. 733, 217-233.
- ✎ Heilman, M.D., Carter, D.L., Gonzalez, C.L., 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sci.* 100, 409-413.
- ✎ Hela, D.G., Sakellarides, T.M., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 1997. Influence of salinity and dissolved humic acids on pesticides extraction from water using solid-phase extraction disks. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 69-82.
- ✎ Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H., Schwger, M.J., 2001. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Sci.* 18, 211-222.
- ✎ Hesse, P.R., 1971. *A textbook of soil Chemical Analysis*, John Murray Publishers, London.
- ✎ Hooda, P.S., Alloway, B.J., 1998. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma* 84, 121-134.
- ✎ Iyengar, G.V., 1989. *Elemental Analysis of Biological Systems*. Boca Raton, Flórida, CRC, v. 1: Biomedical, environmental, compositional, and methodological aspects of trace elements.
- ✎ Jain, C.K., Ali, I., 1997. Determination of pesticides in water, sediments and soils by gas chromatography. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 83-101.
- ✎ Javaroni, R.C.A., Landgraf, M.D., Rezende, M.O.O., 1999. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 22(1) 58-64.
- ✎ Jelinek, L., Inoue, K., Miyajima, T., 1999. The effect of humic substances on Pb(II) adsorption on vermiculite. *Chemistry Letters*. 65-66.
- ✎ Kataoka, H., Ryu, S., Sakiyama, N., Makita, M., 1996. Simple and rapid determination of the herbicides glyphosate and glufosinate in river water, soil and carrot samples by gas chromatography with flame photometric. *J. Chromatography A*. 726, 253-258.

- ✎ Kim, J.I., Buckau, G., Li, G.H., Düscher, H., Psarros, N., 1990. Characterization of humic and fulvic acids from Gorbelen groundwater. *Fresenius J. Anal. Chem.* 338, 245-252.
- ✎ Klavins, M., Apsite, E., 1997. Sedimentary humic substances from lakes in Latvia. *Environ. Intern.* 23(6), 783-790.
- ✎ Koeber, R., Fleischer, C., Lanza, F., Boos, K., Sellergren, B., Barceló, D., 2001. Evaluation of a Multidimensional Solid-Phase Extraction Platform for Highly Selective On-Line Cleanup and High-Throughput LC-MS Analysis of Triazines in River Water Samples Using Molecularly Imprinted Polymers. *Anal. Chem.* 73, 2437-2444.
- ✎ Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Linhart, S.M., 2000. Finding minimal herbicide concentrations in ground water? Try looking for their degradates. *Sci. Total Environ.* 248, 115-122.
- ✎ Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., Petrakis, D.E., Pomonis, P.J., 2000. Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-Pillared clays, Fe-Al Pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. *Water Res.* 34(12), 3123-3136.
- ✎ Kraepiel, A.M.L., Keller, K., Morel, F.M.M., 1998. On the Acid-base chemistry of permanently charged minerals. *Environ. Sci. & Technol.* 32(19) 2829-2838.
- ✎ Kretzschmar, R., Hesterberg, D., Sticher, H., 1997. Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 101-108.
- ✎ Laabs, V., Amelung, W., Pinto, A., Altstaedt, A. Zech, W., 2000. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an oxisol of the Brazilian cerrados. *Chemosphere.* 41, 1441-1449.
- ✎ Lagaly, G., 2001. Pesticide-clay interactions and formulations. *Applied Clay Science.* 18, 205-209.
- ✎ Lerch, R.N., Donald, W.W., 1994. Analysis of hydroxylated atrazine degradation products in water using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 42, 922-927.
- ✎ Lerch, R.N., Li, Y., 2001. Analysis of hydroxylated atrazine degradation products in soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 79(3), 167-183.
- ✎ Liu, A., Gonzalez, R.D., 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *J. Coll. and Interf. Sci.* 218, 225-232.
- ✎ Long, G.L., Winefordner, J.D., 1983. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 55, 712A-724A.

- ↳ Loos, R., Niessner, R., 1999. Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis-ultraviolet detection. *J. Chromatography A*. 835, 217-229.
- ↳ Lopez-Avila, V., 1999. Sample preparation for environmental analysis. *Critical Reviews in Anal. Chem.* 29(3), 195-230.
- ↳ Manahan, S.E., 1991. *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, fifth edition.
- ↳ Marshall, S.J., House, W.A., Russell, N.J., White, G.F., 1998. Comparative adsorption of natural and commercially available humic acids to river sediments. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 144, 127-137.
- ↳ Martins, D.I., 1995. Destilação a vapor e cromatografia em fase gasosa na determinação de resíduos de herbicidas em alimentos. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.
- ↳ Masini, J.C., 1993. Evaluation of neglecting electrostatic interactions on the determination and characterization of the ionizable sites in humic substances. *Anal. Chim. Acta*. 283, 803-810.
- ↳ Masini, J.C., 1994. The use of linear potentiometric titration curves in the determination of alkalinity and acid-base properties of diluted solutions of humic substances. *Talanta*. 41(8), 1383-1389.
- ↳ Masini, J.C., Abate, G., Lima, E.C., Hahn, L.C., Nakamura, M.S., Lichtig, J., Nagatomy, H.R., 1998. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Anal. Chim. Acta*. 364, 223-233.
- ↳ Mc Bride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- ↳ Mendaš, G., Drevenkar, V., Zupančič-Kralj, 2001. Solid-phase extraction with styrene-divinylbenzene sorbent for high-performance liquid or gas chromatographic determination of urinary chloro- and methylthiotriazines. *J. Chromatography A*. 918, 351-359.
- ↳ Merian, E., 1992. *Metals and Their Compounds in the Environment*, VHC, Weinheim.
- ↳ Monteiro, R.T.R., Queiroz, B.P.V., Cella, A.C., 1999. Distribution of ¹⁴C-Atrazine residues in humus fractions of a brazilian soil. *Chemosphere*. 39(2), 293-301.
- ↳ Moorman, T.B., Jayachandran, K., Reungsang, A., 2001. Adsorption and desorption of atrazine in soils and subsurface sediments. *Soil Sci.* 166(12), 921-929.

- ✧ Morillo, E., Undabeytia, T., Maqueda, C., 1997. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3588-3592.
- ✧ Morley, G.F., Gadd, G.M., 1995. Sorption of toxic metals by fungi and clay minerals. *Mycol. Res.* 99, 1429-1438.
- ✧ Müller, M.D., Buser, H.R., 1997. Conversion reactions of various phenoxyalkanoic acid herbicides in soil. I. Enantiomerization and enantioselective degradation of the chiral 2-phenoxypropionic acid herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1953-1959.
- ✧ Murimboh, J., Lam, M.T., Hassan, N., Chakrabarti, C.L., 2000. A study on Nafion-coated and uncoated thin mercury film-rotating disk electrodes for cadmium and lead speciation in model solution of fulvic acid. *Anal. Chim. Acta.* 423, 115-126.
- ✧ Murphy, E.M., Zachara, J.M., 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma.* 67, 103-124.
- ✧ Newman, A.C.D., 1987. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society Monograph n° 6, Longman Scientific & Technical.
- ✧ Novartis, catalogo técnico do produto Gesaprim GrDa.
- ✧ Obukhovskaya, T.D., 1982. Mercury sorption by soil minerals. *Pochvovedeniye* 6, 53-58.
- ✧ Oste, L.A., Temminghoff, J.M., Lexmond, T.M., van Riemsdijk, W.H., 2002. Measuring and modeling zinc and cadmium binding by humic acid. *Anal. Chem.* 74, 856-862.
- ✧ Panshin, S.Y., Carter, D.S., Bayless, E.R., 2000. Analysis of atrazine and four degradation products in the pore water of the Vadose Zone, Central Indiana. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2131-2137.
- ✧ Petrovic, S.C., Dewald, H.D., 1998. Determination of lead and cadmium by stripping voltammetry after separation from humic acid by thin-layer chromatography. *Analytical Letters.* 31, 2077-2091.
- ✧ Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S.S., 1994. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). *Anal. Chim. Acta.* 284, 525-537.
- ✧ Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S.S., van Leeuwen, H.P., 1998. The pH effect in the diffusion coefficient of humic matter: influence in speciation studies using voltammetric techniques. *Coll. Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp.* 137:165-170.

- ✎ Pinheiro, J.P., Mota, A.M., Gonçalves, M.L.S.S., van der Weijde, M., van Leeuwen, H.P., 1996. Comparison between polarographic and potentiometric speciation for cadmium/humic acid systems. *J. Electroanal. Chem.* 410, 61-68.
- ✎ Plavšić, M., Čosović, B., 1994. Influence of surface-active substances on the redox processes of metal ions: a contribution to the speciation analysis of metals in aquatic systems. *Anal. Chim. Acta.* 284, 539-545.
- ✎ Plavšić, M., Čosović, B., Miletić, S., 1991. Comparison of the behaviours of copper, cadmium and lead in the presence of humic acid in sodium chloride solutions. *Anal. Chim. Acta.* 255, 15-21.
- ✎ Qian, J., Shan, X., Wang, Z., Tu, Q., 1996. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. *The Sci. Total Environ.* 187, 131-141.
- ✎ Queiroz, M.E.C., Lanças, F.M., 1997. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on brazilian soils. *J. Braz. Chem. Soc.* 8(1), 1-6.
- ✎ Raymahashay, B.C., 1987. A comparative study of clay minerals for pollution control. *J. Geological Soc. of India* 30, 408-413.
- ✎ Romanus, A., Muller, H., Kirsch, D., 1991. Application of adsorptive stripping voltammetry (AdSV) for the analysis of trace metals in brine. *Fresenius J. Anal. Chem.* 340, 371-376.
- ✎ Sabik, H., Cooper, S., LaFrance, P., Fournier, J., 1995. Determination of atrazine, its degradation products and metolachlor in runoff water and sediments using solid-phase extraction. *Talanta.* 42(5), 717-724.
- ✎ Sagberg, P., Lund, W., 1982. Trace metal analysis by anodic-stripping voltammetry. *Talanta.* 29, 457-460.
- ✎ Santos, P.S., 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo.
- ✎ Sargentini Jr., E.S., Rocha, J.C., Rosa, A.H., Zara, L.F., dos Santos, A., 2001. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. *Química Nova.* 24(3), 339-344.
- ✎ Scatchard, G., 1949. The Attractions of proteins for small molecules and ions. *Annals New York Acad. Sci.* 51, 660-672.
- ✎ Schlautman M.A., Morgan, J.J., 1994. Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminum oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 58, 4293-4303.

- ✧ Schmitt, D., Taylor, H.E., Aiken, G.R., Toth, D.A., Frimmel, F.H., 2002. Influence of natural organic matter on the adsorption of metals ions onto clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2932-2938.
- ✧ Schulthess, C.P., Huang, C.P., 1990. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 679-688.
- ✧ Schulthess, C.P., Huang, C.P., 1991. Humic and fulvic acid adsorption by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 34-42.
- ✧ Sheng, G., Johnston, C.T., Teppen, B.J., Boyd, S.A., 2001. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retentions in soils. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2899-2907.
- ✧ Sheng, G., Xu, S., Boyd, S.A., 1999. A dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 73-85.
- ✧ Shinzato, M.C., 1995. Estudo experimental de retenção de íons metálicos em vermiculita. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- ✧ Shreve, R.N., Jr. Brink, J.A., 1980. *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª edição.
- ✧ Sindag, 1998. Sindicato Nacional da Indústria de Defensivos Agrícolas.
- ✧ Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1997. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Edition. Saunders College Publishing.
- ✧ Smykatz-Kloss, W., 1974. *Differential Thermal Analysis*, Springer-Verlag, Berlin Hildelberg New York.
- ✧ Socías-Vicianá, M.M., Hermosin, M.C., Cornejo, J., 1998. Removing prometone from water by clays and organic clays. *Chemosphere.* 37, 289-300.
- ✧ Sodr, F.F., Lenzi, E., Costa, A.C.S., 2001. Utilizao de modelos fsico-qumicos de adsoro no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Qumica Nova.* 24(3), 324-330.
- ✧ Sposito, G., 1989. *The Chemistry of soils*, Oxford, University Press.
- ✧ Steinheimer, T.R., 1993. HPLC Determination of atrazine and principal degradates in agricultural soils and associated surface and ground water. *J. Agric. Food Chem.* 41, 588-595.
- ✧ Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, Inc. second edition.
- ✧ Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York.

- ✧ Tadeo, J.L., Sanchez-Brunete, C., García-Valcarcel, A.I., Martínez, L., Pérez, R.A., 1996. Determination of cereal herbicide residues in environmental samples by gas chromatography. *J. Chromatography A*, 754, 347-365.
- ✧ Town, R.M., 1999. Effects of complexants and surfactants on the deposition and stripping steps in chronopotentiometric stripping analysis and anodic stripping voltammetry: implications for operationally defined speciation measurements. *Fresenius J. Anal. Chem.* 363, 474-476.
- ✧ Townsend, M.A., Young, D.P., 2000. Atrazine and its metabolites as indicators of stream-aquifer interaction in Kansas, USA. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 78(1), 9-23.
- ✧ Ugapo, T., Pickering, W.F., 1985. Effect of organic colloids on ASV signals of Cd, Pb, and Cu. *Talanta*. 32(2), 131-138.
- ✧ Undabeytia, T., Nir, S., Rytmo, G., Serban, C., Morillo, E., Maqueda, C., 2002. Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2677-2683.
- ✧ van Bladel, R., Halen, H., Cloos, P., 1993. Calcium-zinc and calcium-cadmium exchange in suspensions of various types of clays. *Clay Miner.* 28, 33-38.
- ✧ van den Hoop, M.A.G.T., Porasso, R.D., Benegas, J.C., 2002. Complexation of heavy metals by humic acids: analysis of voltammetric data by polyelectrolyte theory. *Coll. Surf. A: Physicoch. Eng. Asp.* 203, 105-116.
- ✧ van den Hoop, M.A.G.T., van Leeuwen, H.P., 1997. Influence of molar mass distribution on the complexation of heavy metals by humic material. *Coll. Surf. A: Physicoch. Eng. Asp.* 120, 235-242.
- ✧ van Leeuwen, H.P., Cleven, R., Buffle, J., 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media. Role of the size of macromolecular ligands and dissociation kinetics of complexes. *Pure Appl. Chem.* 61, 255-274.
- ✧ Vermeulen, N.M.J., Apostolides, Z., Potgieter, D.J.J., 1982. Separation of atrazine and some of its degradation products by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatography*. 240, 247-253.
- ✧ Walter, V.J., Salomão, S.E., Oliveira, R.N., *Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral*, pág. 179-209.
- ✧ Wang, J., 1985. *Stripping Analysis, Principles, Instrumentation and Applications*, VHC Publishers.

- ✧ Wang, K., Xing, B., 2002. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*. 48, 665-670.
- ✧ Wang, Z., Gamble, D.S., Langford, C.H., 1992. Interactions of atrazine with laurentian soil. *Environ. Sci. Technol.* 26(3), 560-565.
- ✧ Weiss, Z., Klika, Z., Capková, P., Janeba, D., Kozubová, S., 1998. Sodium-cadmium and sodium-zinc exchangeability in montmorillonite. *Phys. Chem. Minerals*. 25, 534-540.
- ✧ Wershaw, R.L., Pinckney, D.J., Llaguno, E.C., Vicente-Beckett, V., 1990. NMR characterization of humic acid fractions from different Philippine soils and sediments. *Anal. Chim. Acta*. 232, 31-42.
- ✧ Xu, F., Liang, X.M., Su, F., Zhang, Q., Lin, B.C., Wu, W.Z., Yediler, A., Kettrup, A., 1999. A column method for determination of soil organic partition coefficients of eight pesticides. *Chemosphere*. 39(5), 787-794.
- ✧ Yokley, R.A., Cheung, M.W., 2000. Analytical method for the determination of atrazine and its dealkylated chlorotriazine metabolites in water using gas chromatography/mass selective detection. *J. Agric. Food Chem.* 48, 4500-4507.
- ✧ Zambonin, C., Palmisano, F., 2000. Determination of triazines in soil leachates by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatography A*. 874, 247-255.
- ✧ Zhuang, J. Yu, G., 2002. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*. 49, 619-628.

CURRICULUM VITAE

Nome: Gilberto Abate

Nascimento: São Paulo – SP em 23.11.1964

OCUPAÇÃO

Início no programa de pós-doutoramento com projeto aprovado pela FAPESP em 02/2003, com o tema: Processo de interação entre argilominerais modificados e herbicidas.

EDUCAÇÃO

Segundo Grau: Sociedade Civil de Educação São Marcos - curso Técnico em Química.

Local: São Paulo – SP, conclusão: 1982.

Graduação: 1 – Escola Superior de Química Oswaldo Cruz - curso de Química Industrial.

Local: São Paulo – SP, conclusão: 1988.

Graduação: 2 – Escola Superior de Química Oswaldo Cruz - curso de Engenharia Química.

Local: São Paulo – SP, conclusão: 1992.

Mestrado: Instituto de Química da Universidade de São Paulo - curso de Ciências na área de Química Analítica. Título da Dissertação: Isolamento, purificação e estudos de complexação de substâncias húmicas. Início: 08/1996, conclusão: 12/1998. Financiamento CNPq.

PUBLICAÇÕES

- ✧ Abate, G., Masini, J.C., 2002. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects*. Trabalho submetido.
- ✧ Abate, G., Masini, J.C., 2002. Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models. *Organic Geochemistry*. 33, 1171-1182.
- ✧ Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C., 2002. Construction and evaluation of a flow-through cell adapted to a commercial static mercury drop electrode (SMDE) to study the adsorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite. *Talanta*. 58, 433-443.

- ✧ da Silva, I.S., Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C., 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*. 17, 105-116.
- ✧ Abate, G., Masini, J.C., 2001. Acid-Basic and complexation properties of a sedimentary humic acid. A study on the Barra Bonita reservoir of Tietê river, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 12(1), 109-116.
- ✧ Silva, M.S.P., da Silva, I.S., Abate, G., Masini, J.C., 2001. Spectrophotometric determination of acid volatile sulfide in river sediments by sequential injection analysis exploiting the methylene blue reaction. *Talanta*. 53, 843-850.
- ✧ Abate, G., Masini, J.C., 1999. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. *Química Nova*. 22(5), 661-665.
- ✧ Masini, J.C., Abate, G., Lima, E.C., Hahn, L.C., Nakamura, M.S., Lichtig, J., Nagatomy, H.R., 1998. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. *Anal. Chim. Acta*. 364, 223-233.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- ✧ XI ENQA (2001) - Influência do pH e força iônica na adsorção de ácido húmico sobre amostra de vermiculita. Abate, G., Masini, J.C.
- ✧ XI ENQA (2001) - Estudo da adsorção de íons Pb^{2+} e Cd^{2+} em amostra de vermiculita. Abate, G., Masini, J.C.
- ✧ X ENQA (1999) - Adsorção de íons cobre II em sedimentos. Abate, G., Masini, J.C.
- ✧ X ENQA (1999) - Caracterização de ácido húmico do sedimento do reservatório de Barra Bonita, Rio Tietê (SP). Abate, G., Masini, J.C.
- ✧ IX ENQA (1997) - Comparação de Metodologias para determinação de sítios ionizáveis em ácidos húmicos. Abate, G., Lima, E.C., Masini, J.C.
- ✧ IX ENQA (1997) - Influência da força iônica na caracterização de sítios ionizáveis em ácidos húmicos. Lima, E.C., Abate, G., Masini, J.C.
- ✧ 2º EBSH (1997) - Embrapa - Determinação de sítios ionizáveis em ácidos húmicos por titulação potenciométrica usando regressão não linear para tratamento dos dados. Abate, G., Masini, J.C.