

ESTUDO EXPERIMENTAL DA CAPACIDADE DE SORÇÃO E DESORÇÃO DE FENÓIS EM SOLOS DA ÁREA DA ALBRAS – BARCARENA/PA – BRASIL

A. C. Pacheco Júnior¹, E. L. Souza², G. N. da Rocha Filho³

¹ Bolsista DTI, Embrapa Amazônia Oriental – EMBRAPA/CPATU,
Caixa Postal 48, CEP 66095.100, Belém, PA

² Prof. Pesq., Centro de Geociências – UFPA,
Caixa Postal 1.611, CEP 66.000, Belém, PA

³ Prof. Pesq., Departamento de Química – UFPA,
Caixa Postal 1.611, CEP 66.000, Belém, PA

Recebido em 12/03; aprovado para publicação em 06/05

ABSTRACT

An experimental study of the sorption/desorption of phenols in soils was done using samples collected at depths of 0 – 30 cm (sample 1A) and 30 – 60 cm (sample 1B) in the area of the Alumínio Brasileiro S.A (Albras), which is situated northeast of the State of Pará in the city of Barcarena between the parallels 1° 30'S to 1° 40'S and the meridians 48° 30' W to 48° 40' W. When initial concentration was 25 mg.L⁻¹, the sorption assays have shown that the sorbed phenol content was higher for values of pH 5, being the average values of samples 1A and 1B respectively 62,2 and 20% of the initial concentration. The higher sorption capacity of 1A was attributed to its higher organic matter content. But when the initial concentration was 50 mg.L⁻¹, we could not observe any significant difference in the sorbed phenol content for the two studied soil depths. The desorption assays have also shown that for samples separated from the experiment with solution of 25 mg.L⁻¹ of phenols, the desorbed contents have been very low, around 0.01 mg.L⁻¹. For samples separated from 50 mg.L⁻¹ phenols solution, the desorbed phenols content was still low, around 0.02 mg.L⁻¹. The obtained results showed that phenol sorption is practically irreversible for tested soil samples.

RESUMO

O estudo experimental de sorção/desorção de fenóis foi realizado em solo coletado nas profundidades de 0 – 30 cm (amostra 1A) e 30 – 60 cm (amostra 1B) na área da indústria Alumínio Brasileiro S.A. (ALBRAS), localizada no município de Barcarena, a nordeste do Estado do Pará, entre os paralelos 1° 30'S a 1° 40'S e os meridianos 48° 30' W a 48° 40' W. Os ensaios de sorção mostraram que para uma concentração inicial de 25 mg L⁻¹ os teores de fenóis sorvidos nas duas amostras foram maiores em pH 5, com os valores médios das amostras 1A e 1B correspondendo, respectivamente, a 62,2 e 20% da concentração inicial, sendo a maior capacidade de sorção da amostra 1A atribuída ao seu teor mais elevado de matéria orgânica. Para a concentração inicial de 50 mg L⁻¹, não foram observadas diferenças significativas nos teores sorvidos nas duas amostras. Os ensaios de desorção mostraram que para as amostras separadas das concentrações de 25 e 50 mg L⁻¹ de fenóis, os teores desorvidos foram bastante baixos para as duas amostras, com máximo de 0,019 mg L⁻¹, indicando que a sorção é praticamente irreversível.

INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção do alumínio ocorre a geração de resíduos sólidos, líquidos e emissões de gases e poeiras, que, em caso de uma eventual liberação no ambiente

externo podem causar efeitos negativos sobre o meio ambiente. Entre as substâncias geradas a partir desses resíduos estão os fenóis, enfocados no presente estudo.

Os fenóis são compostos orgânicos

aromáticos relativamente ácidos, ligados diretamente ao núcleo benzênico (Nascimento, 2002). Para o homem, são considerados um grande veneno trófico, causando efeito de cauterização no local em que entram em contato através da ingestão. Os sintomas de intoxicação são náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, na garganta e estômago, entre outros. Inicialmente, há uma excitação seguida de depressão e queda na pressão arterial, desenvolvimento de coma, convulsão e edema pulmonar (CETESB, 2001). Concentrações tóxicas para o homem são da ordem de 13 mg.Kg⁻¹, bem superiores às normalmente encontradas nas águas (Nascimento, 2002) sendo que para estas o valor máximo permissível estabelecido pela Resolução N° 20 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para água de classe 1 é de 0,001 mg L⁻¹. Concentrações menores que 1 mg L⁻¹ afetam as propriedades organolépticas da água para consumo humano e acima de 1mg L⁻¹ produzem sabor e odor perceptíveis (Souza & Perrone, 2001).

Sob forma natural, os fenóis podem ser gerados nas águas a partir da decomposição da matéria orgânica. Também, sob condições naturais, podem advir da decomposição de certas folhas como as do carvalho, de algumas raízes, ou ainda durante a decomposição bioquímica de algas mortas (Nascimento, 2002). Entretanto, a principal origem dos fenóis está nas atividades antrópicas, sobretudo os efluentes industriais (químicos, farmacêuticos e siderúrgicos, de

fábricas de matéria plástica, corantes, revestimentos e pinturas betuminosas), os despejos de mineração e os insumos agrícolas (pesticidas, produtos para o gado). Podem ser gerados na indústria petroquímica e de conversão de carvão, estando também presentes em esgotos domésticos e hospitalares, devido ao uso de desinfetantes (Nascimento, 2002).

Na indústria do alumínio, os fenóis provêm principalmente das fábricas de ânodo onde ocorre em pequenas concentrações, originadas a partir dos resíduos finos da matéria-prima coque e piche. No Rejeito Gasto de Cubas (RGC) também ocorrem pequenas quantidades de fenóis, provenientes dos blocos catódicos. No processo de redução do alumínio não ocorre nenhuma reação para a formação dos fenóis (ALBRAS, 2002).

O Estado do Pará é o maior produtor de alumínio primário do Brasil, no complexo formado pelas indústrias Alumina do Norte do Brasil S.A. (ALUNORTE), produtora de alumina, e Alumínio Brasileiro S.A. (ALBRAS), que produz alumínio. Em 2004, a produção da ALUNORTE foi de 2.548.300 toneladas de alumina, enquanto que nesse mesmo ano a ALBRAS teve uma produção de 435.026 toneladas. O complexo industrial ALBRAS/ALUNORTE situa-se a nordeste do Estado do Pará no Município de Barcarena (Figura 1) entre os paralelos 1° 30'S a 1° 40'S e os meridianos 48° 30' W a 48° 50' W. Está inserido na Folha

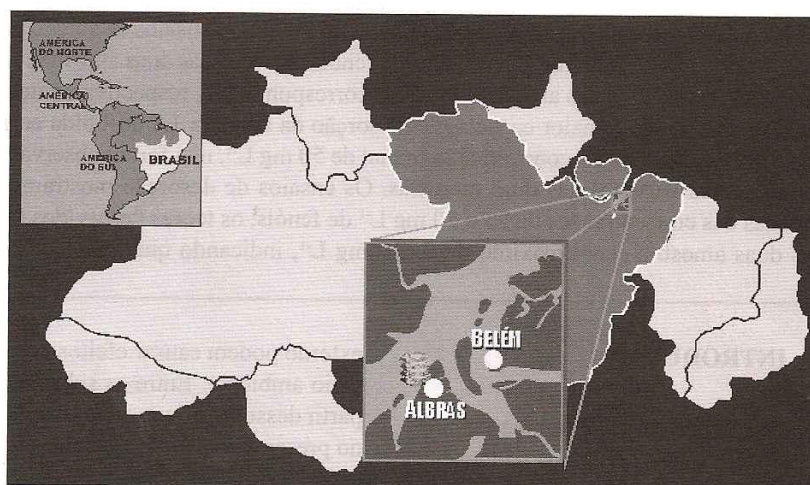


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo no complexo industrial ALBRAS/ALUNORTE. Fonte: ALBRAS (2002).

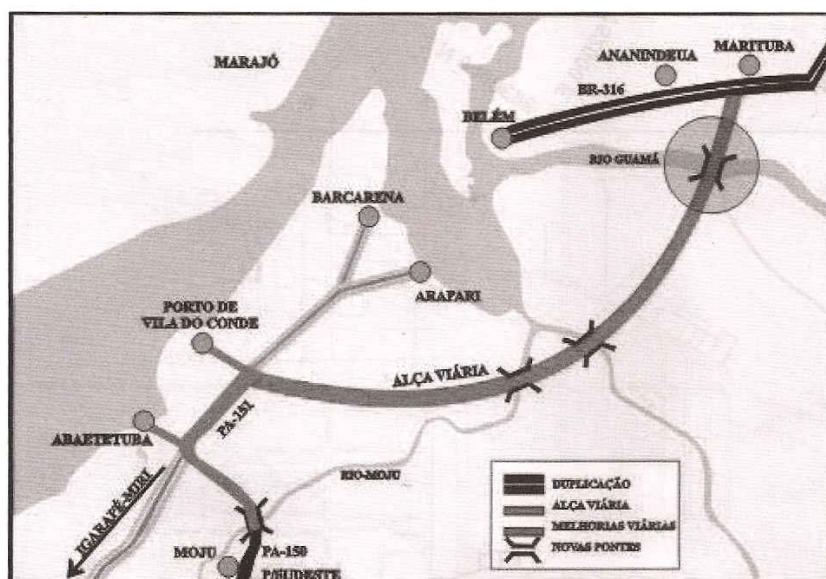


Figura 2 – Mapa de localização destacando a Alça Viária, novo acesso que liga a capital e o nordeste com o sul do Pará, assim como ao distrito industrial de Barcarena onde está localizada a área do complexo ALBRAS/ALUNORTE, alvo desse estudo (Fonte: SETRAN/PA).

SA.22-X-D-V (ABAETETUBA) na escala de 1:100.000. O acesso se dá por meio de embarcações regulares saindo de Belém até a vila Cafezal, seguindo pelas rodovias PA-481 e 483; por balsa, atravessando a baía do Guajará até o porto Arapari, e a partir dali seguindo as PA-151 e 483; e pela Alça Viária que liga Belém ao sul do Pará, dando também acesso à área de estudo (Figura 2).

Na ALBRAS, os resíduos das fábricas de ânodo são acondicionados em valos impermeabilizados, situados na Área de Disposição de Resíduos Sólidos (ADRS), a cerca de 5 Km da fábrica, enquanto que o RGC é armazenado em galpões apropriados, situados na área da fábrica.

Em caso de uma eventual liberação de fenóis no solo é importante que se disponha de dados que permitam avaliar o transporte desses compostos na zona insaturada e, conseqüentemente, a possibilidade destes virem a atingir o lençol freático. Entre esses dados destacam-se a capacidade de sorção e desorção dos fenóis no solo, objetivo dos experimentos deste trabalho.

A sorção é governada pelas características físicas e químicas do meio e pelas

propriedades da substância envolvida (Vieira, *et al.* 1998). Engloba os processos mais conhecidos de remoção e atenuação de poluentes no solo e água que são: adsorção (se baseia na fixação do soluto, sob a forma de átomos, moléculas ou íons, na superfície de um sólido), absorção (ocorre quando o solo apresenta relativa porosidade, a ponto do soluto se difundir nesse meio retendo-se na superfície do grão), troca iônica (consiste na atração de cátions e ânions (em menor extensão) nas regiões próximas às superfícies de minerais de argila, carregadas negativamente e possuindo forças eletrostáticas), quimiosorção (ocorre quando o soluto é incorporado em sedimentos, solo ou superfícies rochosas por reações químicas), precipitação (ocorre só quando há a formação de partículas sólidas a partir de uma solução) (Fetter, 1992).

A desorção corresponde à capacidade de ressolubilização do soluto sorvido na superfície dos grãos.

METODOLOGIA

Os ensaios de sorção e desorção de fenóis foram realizados com as amostras de solo 1A e 1B, coletadas num só ponto da área da fábrica da ALBRAS (Figura 2), nas profundidades de 0 a 30 cm e 30 a 60 cm,

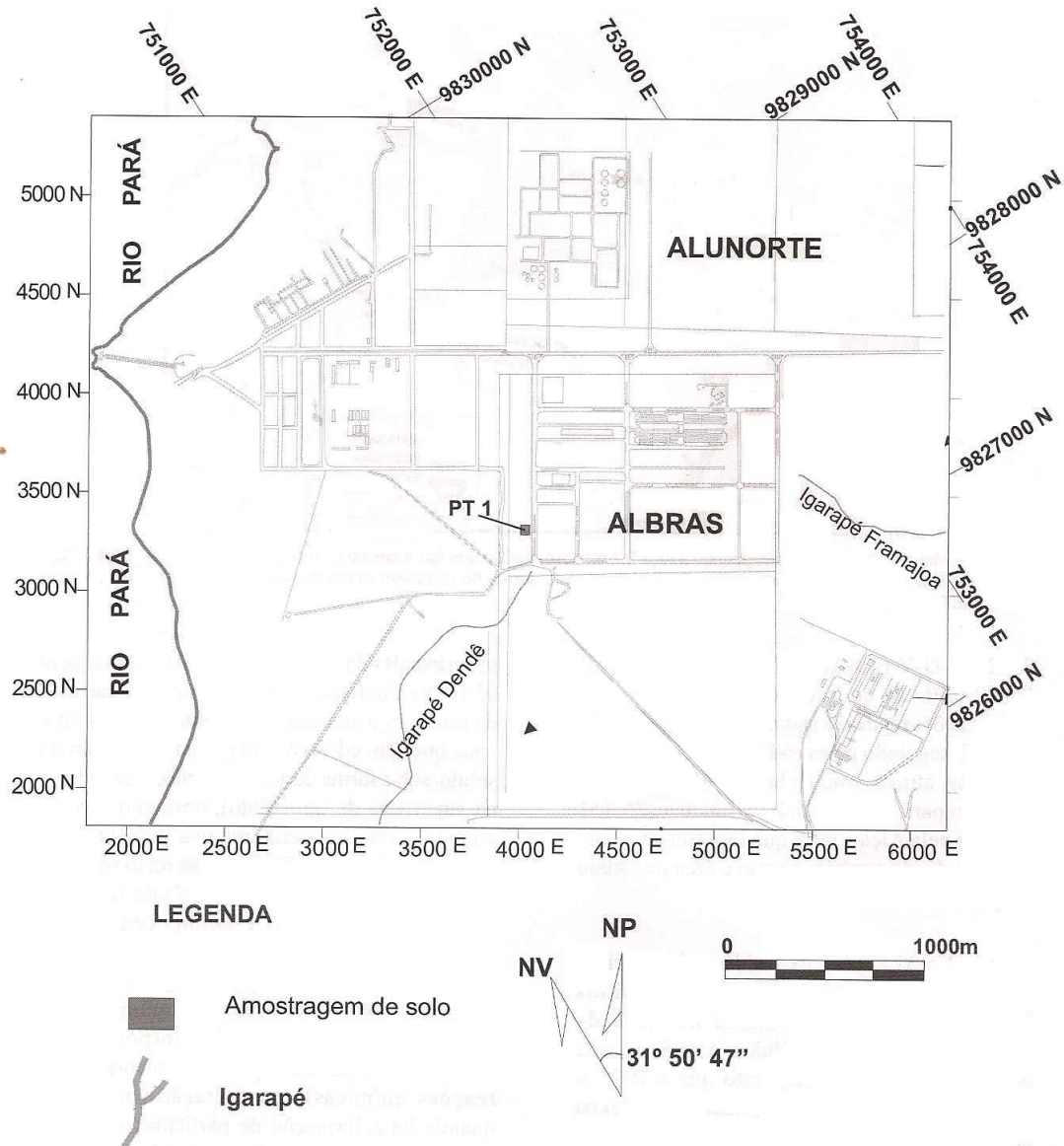


Figura 3 - Mapa em detalhe mostrando na área da fábrica o ponto de amostragem de solo nas profundidades de 0 – 30cm (amostra 1A) e de 30 – 60 cm (amostra 1B)

respectivamente. A metodologia adotada nos ensaios seguiu aquela do trabalho de Banat *et al.* (1999) no qual foram estudados os processos de sorção e desorção de fenóis em bentonita. Assim como no estudo desses autores, no presente trabalho também se admitiu que a redução nos teores de fenóis em solução foi resultante apenas do processo de sorção, não sendo possível avaliar a provável diminuição relacionada a outros processos.

Nas amostras utilizadas foram realizadas análises granulométricas para determinação das porcentagens de areia, silte e argila usando o método de sedimentação e peneiramento da ABNT (1984). Nessas amostras também foram determinados o pH natural e a composição mineralógica, utilizando-se, respectivamente, o método adotado por Guimarães *et al.* (1970) e a difração de raios-X. Neste último caso, foi utilizado um difratograma do tipo Philips PW

1050, com monocromador de grafite e tubo de ânodo de cobre.

Através de método colorimétrico (EMBRAPA, 1979), foi determinada a presença percentual de carbono orgânico (CO) e de matéria orgânica (MO) nas amostras 1A e 1B, sendo cada amostra analisada em duplicata. Nesse método, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 0,4 N é usado como oxidante, em meio ácido, com a difenilamina a 1% como indicador e o sulfato ferroso amoniacal 0,1 N como titulante. O cálculo da porcentagem de carbono orgânico (CO) é feito através da equação:

De posse do percentual de carbono orgânico, a porcentagem de matéria orgânica (%MO) foi determinada através da relação:

$$\%MO = \%CO \times 1,724 \quad (1)$$

Para os ensaios de sorção foram misturados 10 g de cada amostra (1A e 1B) com 200 mL de soluções com concentração conhecidas de fenóis de 25 e 50 mg L⁻¹, preparadas a partir da diluição da solução estoque de fenóis (C₆H₅OH). Essas misturas foram colocadas em garrafas de vidro escuras, tampadas, para evitar foto-oxidação, e agitadas em agitador magnético durante 6, 24 e 48 h. Foram realizados quatro ensaios de sorção utilizando as amostras 1A e 1B, com proporção sólido/líquido de 1:20. Esses ensaios foram realizados em pH 5 e 8, sendo os valores ajustados no início e no fim de cada tempo de agitação.

Os valores de partida (no tempo t = 0) da concentração dos fenóis (25 e 50 mg L⁻¹) foram selecionados após uma série de testes com concentrações mais baixas, as quais não eram detectadas pelo método B, durante os ensaios de desorção. Essa detecção só foi satisfatoriamente alcançada a partir de uma concentração inicial próxima de 25 mg L⁻¹. Por sua vez, a concentração mais elevada adotada possibilitou verificar o limite de sorção do solo para essa espécie química, uma vez que na concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de fenóis, o solo atingiu o seu limite de saturação.

Antes dos ensaios de sorção, as amostras foram misturadas com água deionizada, numa

razão sólido-líquido de 1:20, e submetidas à agitação por 6, 24 e 48 horas, sob pH 5 e 8, ou seja, sob as mesmas condições dos ensaios. Determinaram-se em seguida as concentrações de fenóis nas soluções resultantes, as quais correspondem aos teores naturais lixiviados do solo.

Os valores de pH adotados nos ensaios foram os mesmos dos experimentos de Banat *et al.* (1999). O pH 5 é próximo daquele característico das águas dos aquíferos livres da região, constituídos por sedimentos do Pós-Barreiras e Barreiras (Lima & Kobayashi, 1988; Gaspar, 2001 e Bahia & Fenzl, 2003), e, normalmente, de maior interesse quando se trata de avaliações de risco de contaminação das águas subterrâneas. Dessa forma, ao realizar ensaios de sorção de fenóis em pH 5 procurou-se adotar uma condição próxima daquela que seria encontrada no aquífero livre, pelo menos no que diz respeito à acidez da água. Quanto aos ensaios em pH 8, simulam, aproximadamente, a condição encontrada em um setor da área da fábrica em que o pH do solo apresentou-se alcalino.

A escolha dos tempos de agitação também se baseou nos estudos de Banat *et al.* (1999) nos quais foi constatado que o tempo de equilíbrio requerido para sorção dos fenóis na bentonita foi em torno de 6 horas. Entretanto, para garantir o equilíbrio, as amostras foram deixadas em agitação por 48 horas.

No final de cada etapa de agitação as amostras foram filtradas a vácuo, para separação das fases sólida e líquida. Posteriormente, a fase sólida foi guardada para o processo de desorção, enquanto que a fase líquida foi centrifugada por uma hora, a 1200 RPM. Após a centrifugação, o sobrenadante foi analisado para a concentração residual de fenóis utilizando o método colorimétrico direto com 4 aminoantipirina (Método A) da ABNT – NBR 10740 (ABNT, 1989). Esse método possui um limite de detecção de fenóis acima de 10 µg L⁻¹ (0,01 mg L⁻¹). Na curva de calibração foram adotados os padrões 5, 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹. Essa curva apresentou-se linear, com um coeficiente de correlação próximo de 1 (R² = 0,9968).

Os fenóis sorvidos foram determinados

a partir da equação (2) de conservação de massa:

$$\text{Fenóis}_{(\text{inicial})} = \text{Fenóis}_{(\text{em solução})} + n \text{ Fenóis}_{(\text{sorvido})} \quad (2)$$

sendo: n = proporção entre sólido e líquido da solução

Cada amostra foi analisada em duplicata e em cada uma delas também foi determinada a concentração natural de fenóis.

Após as análises de sorção, a parte sólida, separada durante a filtração, foi misturada com 200 ml de água deionizada, agitada por 48 h, ajustando-se o pH a 5 e 8. A fase líquida foi então centrifugada e a quantidade de fenóis desorvida foi estimada pela concentração de fenóis na solução sobrenadante, utilizando-se para o método colorimétrico com 4-aminoantipirina e extração com clorofórmio (Método B) da ABNT – NBR 10740 (ABNT,1989). Esse método é aplicado à determinação de fenóis acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,001 \text{ mg L}^{-1}$). Para a construção da curva de calibração foram adotados os padrões 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mg L^{-1} . Essa curva apresentou-se linear, com coeficiente de correlação próximo de 1 ($R^2 = 0,9962$).

Para verificar a precisão dos métodos A e B, antes dos ensaios de sorção e desorção foram realizados testes com concentrações conhecidas, apresentadas na tabela 1. O primeiro ensaio foi realizado adicionando-se 0,5; 1,5 e 2,5 mg L^{-1} de fenóis em amostras de água destilada, sendo os resultados lidos na curva de calibração do Método A. No segundo ensaio foram adicionados teores de 0,015; 0,025 e 0,035 mg L^{-1} de fenóis em água destilada para posterior leitura no espectrofotômetro, usando a curva de calibração do método B. Os resultados obtidos a partir do

Tabela 1 – Resultados obtidos no estudo de recuperação de fenóis para análise da exatidão do método colorimétrico (métodos A e B).

Amostra	Fenóis (mg L^{-1})		% recuperada
	Adicionada	Recuperada	
A	0,5	0,510	102,00
B	1,5	1,520	101,33
C	2,5	2,460	98,40
D	0,015	0,014	93,33
E	0,025	0,026	104,00
F	0,035	0,034	97,14
Média			99,87

estudo de recuperação dos fenóis para os dois métodos mostraram uma variação de 93,3 a 104 %, obtendo-se uma média de 99,87%. Desta forma, o método colorimétrico apresentou uma boa exatidão.

Utilizando-se as concentrações de fenóis adicionadas às amostras-teste, calculou-se o desvio-padrão relativo (SDR) correspondente, para verificação da exatidão do método colorimétrico utilizado obtendo-se uma boa precisão, com valor de 1,015%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das Amostras de Solo

Na amostra 1A a fração areia mostrou-se largamente predominante (72%), enquanto que as frações silte e argila totalizaram 22 e 6%, respectivamente. O teor de matéria orgânica foi de 2,27 % e o pH 8,22. Quartzo e caulinita são os minerais predominantes enquanto que oxihidróxidos de ferro ocorrem em pequena proporção.

Na amostra 1B, a fração areia também predomina (70%), com as frações silte e argila perfazendo 9 e 21%, respectivamente. O teor de matéria orgânica foi de 0,54%, o pH 6,58 e a composição mineralógica similar à da amostra 1A.

Concentração natural de fenóis lixiviados do solo

Os teores de fenóis naturais lixiviados das amostras 1A e 1B, sob pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas são apresentados na tabela 2.

Os resultados da tabela 2 mostram a baixa concentração natural de fenóis lixiviados, com um valor máximo de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,000048 \text{ mg g}^{-1}$), referente à amostra 1B, para um tempo de agitação de 24 horas. Tendo em vista os baixos teores lixiviados, os mesmos foram considerados negligenciáveis, não sendo, portanto, considerados nos cálculos dos teores sorvidos nas amostras de solo, pois representam, em média, apenas 0,04% desses teores.

Tabela 2 - Concentração natural de fenóis lixiviados das amostras 1A e 1B, em pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas. Valores expressos em mg L⁻¹ e mg g⁻¹

Amostra	Tempo h	pH=5	pH=8
1A 0-30 cm	6	<0,002 mg L ⁻¹ <0,000032 mg g ⁻¹	0,002 mg L ⁻¹ 0,000032 mg g ⁻¹
	24	0,002 mg L ⁻¹ 0,000032 mg g ⁻¹	<0,002 mg L ⁻¹ <0,000032 mg g ⁻¹
	48	0,0026 mg L ⁻¹ 0,000042 mg g ⁻¹	0,004 mg L ⁻¹ 0,000064 mg g ⁻¹
1B 30-60 cm	6	0,002 mg L ⁻¹ 0,000032 mg g ⁻¹	0,002 mg L ⁻¹ 0,000032 mg g ⁻¹
	24	0,003 mg L ⁻¹ 0,000048 mg g ⁻¹	0,003 mg L ⁻¹ 0,000048 mg g ⁻¹
	48	0,002 mg L ⁻¹ 0,000032 mg g ⁻¹	<0,002 mg L ⁻¹ 0,000032 mg g ⁻¹

Ensaios de Sorção de Fenóis

Os dados obtidos nos ensaios de sorção utilizando as amostras 1A e 1B, em uma concentração inicial de fenóis de 25 mg L⁻¹ (Tabelas 3 e 4), revelaram maior capacidade de sorção de fenóis em pH 5, concordante com os resultados obtidos por Banat *et al.*, (1999). Para a amostra 1A, a única exceção foi o teor sorvido no tempo de agitação de 48h, a pH 8, cuja sorção máxima foi de 24,65 mg L⁻¹ (0,49 mg g⁻¹), superando a quantidade sorvida em pH 5, para o mesmo tempo de agitação. Para a amostra 1B,

sob tempo de agitação de 48 h e pH 8, observou-se uma diminuição na capacidade de sorção de fenóis, alcançando um valor de 3,96 mg L⁻¹ (0,08 mg g⁻¹). Essa diminuição também foi observada nos períodos de agitação de 6 e 24 h, porém sem grandes diferenças nos valores encontrados.

Os resultados obtidos nos ensaios utilizando as amostras 1A e 1B, em uma concentração inicial de fenóis de 50 mg L⁻¹ (Tabelas 5 e 6), mostraram para a amostra 1A uma sorção máxima de 25,54 mg L⁻¹ (0,51 mg g⁻¹), para um tempo de agitação de 48 h, sob pH 5. Por outro lado, os resultados referentes à amostra 1B revelaram uma capacidade de sorção de fenóis ligeiramente inferior à obtida para a 1A, com pouca variação em relação às variáveis tempo e pH, atingindo um máximo de 23,14 mg L⁻¹ (0,46 mg g⁻¹), em 24 h, sob pH 8, e mínima de 21,93 mg L⁻¹ (0,44 mg g⁻¹), em 6 h, sob pH 5. Neste mesmo pH, o ensaio com a amostra 1B mostrou uma discreta diminuição na concentração de fenóis em solução, o que implica em um pequeno aumento na capacidade de sorção de fenóis com o aumento do tempo de agitação, fato não observado em pH 8. Tendo em vista que em valores mais elevados de pH aumentam as forças repulsivas entre os íons de fenóis e os argilominerais (Banat *et al.*, 1999),

Tabela 3 - Teores de fenóis livres em solução e de fenóis sorvidos, em duplicata (1 e 2), correspondentes ao ensaio de sorção da amostra 1A em concentração inicial de fenóis de 25 mg L⁻¹ (concentração preparada), a pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo de agitação h	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)
	Fenóis livres em solução (mg L ⁻¹)				Fenóis sorvidos(mg L ⁻¹)			
6	11,00	9,08	21,84	21,34	14,00	15,92	3,16	3,66
24	5,55	8,10	15,24	17,44	19,45	16,90	9,76	7,56
48	1,73	0,39	0,35	1,36	23,27	24,61	24,65	23,64

Tabela 4 - Teores de fenóis livres em solução e de fenóis sorvidos, em duplicata (1 e 2), correspondentes ao ensaio de sorção da amostra 1B em concentração inicial de fenóis de 25 mg L⁻¹, a pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo de agitação h	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)
	Fenóis livres em solução (mg L ⁻¹)				Fenóis sorvidos(mg L ⁻¹)			
6	19,72	19,32	22,49	22,49	5,28	5,68	2,51	2,50
24	21,48	21,76	22,21	22,59	3,52	3,24	2,79	2,40
48	13,97	13,21	21,04	19,41	11,03	11,79	3,96	5,59

Tabela 5 - Teores de fenóis livres em solução e de fenóis sorvidos, em duplicata (1 e 2), correspondentes ao ensaio de sorção da amostra 1A em concentração inicial de fenóis de 50 mg L⁻¹, a pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo de agitação h	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)
	Fenóis livres em solução (mg L ⁻¹)				Fenóis sorvidos(mg L ⁻¹)			
6	28,14	27,40	26,21	25,77	21,86	22,60	23,79	24,23
24	27,05	27,40	26,20	26,36	22,95	22,60	23,80	23,64
48	25,51	24,46	25,53	26,36	24,49	25,54	24,47	23,64

Tabela 6 - Teores de fenóis livres em solução e de fenóis sorvidos, em duplicata (1 e 2), correspondentes ao ensaio de sorção da amostra 1B em concentração inicial de fenóis de 50 mg L⁻¹, a pH 5 e 8, e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

Tempo de agitação h	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)
	Fenóis livres em solução (mg L ⁻¹)				Fenóis sorvidos(mg L ⁻¹)			
6	28,07	28,03	27,1	27,28	21,93	21,97	22,9	22,72
24	27,73	27,79	26,9	26,86	22,27	22,21	23,1	23,14
48	27,18	27,18	27,11	27,12	22,82	22,82	22,89	22,88

em pH 8 não era esperado qualquer aumento na sorção dos fenóis. Resultado semelhante também foi obtido por Halhouti *et al.*, (1997) em estudo sobre a adsorção de fenóis em carvão ativado.

Para uma melhor comparação entre a sorção de fenóis nas amostras 1A e 1B, os resultados apresentados nas Tabelas 3 a 6 foram transformados em porcentagem e apresentados graficamente (Figura 4).

Quando se utilizou uma concentração inicial de fenóis de 25 mg.L⁻¹, a sorção média na amostra 1A foi de 62,2%, com máximo de 98,6%, em 48 h de agitação, sob pH 8, e mínimo de 12,64%, em 6 h de agitação, sob pH 8 (Figura 4). Esses resultados revelam que o consumo de fenóis pela amostra 1A aumentou com o passar do tempo, independente dos valores de pH. Evolução similar foi observada no trabalho de Banat *et al.* (1999), no qual o aumento do tempo de agitação culminou com maior sorção de fenóis na bentonita. Para a mesma concentração inicial, os fenóis sorvidos pela amostra 1B corresponderam, em média, a 20% da concentração inicial, atingindo um máximo de 47,16%, sob pH 5, em 48 h de agitação, e mínimo de 9,64%, sob pH 8, em 24 h de agitação (Figura 4). De um modo geral, tanto na amostra 1A como

na 1B, a capacidade de sorção foi maior em pH 5.

A maior capacidade de sorção observada para a amostra 1A possivelmente deve-se ao seu maior conteúdo de matéria orgânica (média de 2,27 %) em relação à amostra 1B (média de 0,54 %) uma vez que a presença de matéria orgânica propicia a decomposição dos compostos fenólicos, formando enzimas e polímeros que são importantes na formação de moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos (Tauk, 1990).

A relação direta entre o teor de matéria orgânica e a sorção de fenóis em solos também foi verificada por Tauk (1990) e Lopes *et al.* (2002). Estudando a biodegradação de resíduos orgânicos no solo, Tauk (1990) constatou que a degradação parcial de compostos organofenólicos sintéticos possibilita a sua integração aos polímeros do húmus do solo. Lopes *et al.* (2002) estudaram a influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo, concluindo que esse processo torna-se mais intenso com o aumento do teor de matéria orgânica.

Embora a amostra 1B apresente uma porcentagem de argila (21%) maior do que a 1A (6%), a caulinita não se mostrou efetiva na sorção

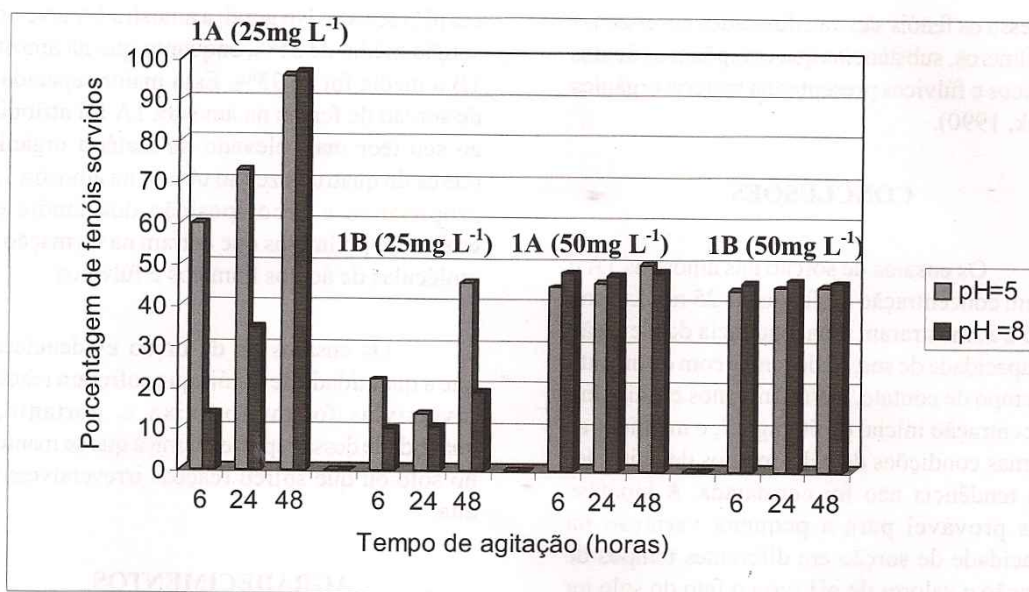


Figura 4 - Relação entre a porcentagem de fenóis sorvidos pelas amostras 1A e 1B nos quatro ensaios de sorção, para concentrações iniciais de 25 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ de fenóis, em pH 5 e 8 e tempos de agitação de 6, 24 e 48 horas.

dos fenóis. Esse resultado pode ser explicado pelas forças repulsivas resultantes da carga superficial negativa da caulinita e do caráter aniônico dos fenóis, quando em solução aquosa. Esse processo foi constatado no trabalho de Vieira *et al.* (1998) que estudaram a adsorção/desorção do herbicida 2, 4 diclorofenoxiacético (2,4 D) em solo onde a caulinita representava o argilomineral presente.

Nos ensaios utilizando-se concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, os fenóis sorvidos na amostra 1A correspondem em média a 47% desse teor, atingindo um valor máximo de 51%, sob pH 5, em 48 h, e valor mínimo de 44%, sob pH 5, em 6 h de agitação (Figura 4). Essa figura mostra que não houve diferenças significativas entre os teores sorvidos nas duas condições de

pH e nos diferentes tempos de agitação. No que concerne à amostra 1B, os fenóis sorvidos representam em média 45,28% da concentração inicial, atingindo valor máximo de 46,3%, sob pH 8, em 24 h. O valor mínimo foi de 43,86%, sob pH 5, em 6 h de agitação. A Figura 4 mostra que nesses ensaios não houve uma diferença significativa na capacidade de sorção das amostras 1A e 1B, sob os valores de pH 5 e 8 e tempos de agitação 6, 24 e 48 h.

Ensaios de Desorção de Fenóis

Os ensaios de desorção tiveram a finalidade de determinar a taxa de reversibilidade do processo de sorção. Essa determinação é importante na quantificação dos teores de fenóis que podem ser ressolubilizados, podendo ser transportados até o lençol freático. Foram utilizadas apenas as amostras 1A e 1B que haviam sido submetidas a tempos de agitação de 48 h, em soluções de 25 e 50 mg L⁻¹, sob pH 5 e 8. A Tabela 7 mostra os resultados desses ensaios.

Tabela 7 – Teores de fenóis reversíveis (mg L⁻¹), em duplicata, determinados nas amostras 1A e 1B separadas das soluções de concentração inicial de fenóis de 25 e 50 mg L⁻¹, em pH 5 e 8 e tempo de agitação de 48 h.

Amostra	pH 5 (1)	pH 5 (2)	pH 8 (1)	pH 8 (2)
1A-25mg L ⁻¹	0,012	0,014	0,010	0,012
1B-25 mg L ⁻¹	0,012	0,010	0,014	0,014
1A-50mg L ⁻¹	0,010	0,014	0,019	0,016
1B-50 mg L ⁻¹	0,012	0,012	0,018	0,018

De acordo com a Tabela 7, os fenóis sorvidos nas amostras 1A e 1B apresentam um baixo grau de reversibilidade, uma vez que os teores de fenóis ressolubilizados não chegaram a atingir 1% dos teores sorvidos, tanto em pH 5 como em pH 8. Esses dados levam a crer que a sorção é praticamente irreversível e que nesse

processo os fenóis são transformados em enzimas e polímeros, substâncias que compõem os ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica (Tauk, 1990).

CONCLUSÕES

Os ensaios de sorção nas amostras 1A e 1B em concentração de fenóis de 25 mg.L⁻¹, sob pH 5 e 8, mostraram uma tendência de elevação da capacidade de sorção de fenóis com o aumento do tempo de contato. Entretanto, nos ensaios em concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, e mantidas as mesmas condições de pH e tempos de agitação, essa tendência não foi constatada. A hipótese mais provável para a pequena variação na capacidade de sorção em diferentes tempos de agitação e valores de pH seria o fato do solo ter atingido a sua capacidade máxima de sorção, independente da variação desses parâmetros. Ou seja, para a concentração inicial de 50 mg/L de fenóis a amostra sorveu em torno de 23 mg.L⁻¹ (0,46 mg.g⁻¹), tornando-se saturada nessa substância.

A capacidade de sorção de fenóis diminui com o aumento de pH devido a forças repulsivas entre a carga superficial da caulinita e o caráter aniônico dos fenóis, mais intensas

em pH elevado. No geral, a amostra 1A teve uma sorção média de 55%, enquanto que na amostra 1B a média foi de 33%. Essa maior capacidade de sorção de fenóis na amostra 1A foi atribuída ao seu teor mais elevado de matéria orgânica (cerca de quatro vezes ao obtido na amostra 1B) propiciando a decomposição dos fenóis em enzimas e polímeros que entram na formação de moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos.

Os ensaios de desorção evidenciaram que a quantidade de fenóis que sofreram reações reversíveis foi muito baixa e, portanto, a quantidade dessa espécie química que se manteve no solo ou que sofreu reações irreversíveis foi alta.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado ao primeiro autor do trabalho, à ALBRAS, pelos dados disponibilizados e apoio financeiro para a execução deste trabalho, e ao Departamento de Química da UFPA, pela disponibilização do Laboratório de Hidroquímica para execução dos ensaios experimentais de sorção e desorção de fenóis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. 1984. NBR 7181 – Solo – Análise Granulométrica.
- ABNT. (1989) NBR 10740 – Água - Determinação de fenol total - Métodos colorimétricos direto com 4-aminoantipirina (Método B) e com 4-aminoantipirina de extração com clorofórmio
- ALBRAS. (2002) Dispõe sobre dados referentes à localização, processo de produção do alumínio e seus principais insumos. Disponível em: <http://www.albras.net/principal.htm>. Acesso em: 10 dez. 2002.
- BAHIA, V. E. & FENZL, N. (2003) Estudo hidrogeoquímico da área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (Aurá) e o Lago Água Preta. In: Cong. Bras. Geoq., 9, Belém, SBGq., resumos expandidos. p. 60-63.
- BANAT, F. A.; AL-BASHIR, B.; AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O. (1999) Adsorption of phenol by bentonite. Elsevier., 107: 391-398.
- CETESB. (2001) Significado sanitário dos parâmetros de qualidade selecionados para utilização na rede de monitoramento. In: http://www.cetesb.sp.gov.br/informaçõesambientais/qualidade_dos_rios/parametros.
- EMBRAPA (1979) Manual de métodos de análises do solo. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de solos. Rio de Janeiro. p. 119.
- FETTER, C.W. (1992) Contaminant Hydrogeology. New York, USA. Prentice Hall, 458p.
- GASPAR, M. T. P. (2001) Avaliação dos impactos da ocupação urbana sobre as águas da bacia hidrográfica do Igarapé Mata Fome. Dissertação de mestrado. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 112p.

- GUIMARÃES, G. de A.; BASTOS, J.B.; LOPES, E. de C. 1970. Métodos de análise física, química e instrumental de solos. Série: Química de Solos. Belém, Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuária do Norte. 112 p.
- HALHOULI, K. A.; DARWISH, N. A.; AL-JAHMANY, Y. (1997) Effects of temperature and inorganic salts on the adsorption of phenol from multicomponent system on a decolorizing carbon. Separation Science and Technology., 32: 3027 – 3036.
- LIMA, W. N. & KOBAYASHI, C. N. (1988) Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena, PA. *Geochimica Brasiliensis*, 2 (1): 53-71.
- LOPES, N. P.; QUEIROZ, E. L. R. de.; NEVES, A. A. (2002) Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. *Química Nova*, 25: 544-547.
- NASCIMENTO, L.V. do. (2002) Características dos principais parâmetros para a determinação da qualidade da água. CPRM/SUREG/BH – Agência Técnica da Bacia do Rio do Doce, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/srh/acervo/publica/doc/zonamento/anexo2.pdf>. Acesso em 20 de dezembro 2002.
- SOUZA, R. M. G. L. de. & PERRONE, M. A. 2001 – Padrões de potabilidade da água. In: <http://www.cvs.saúde.sp.gov.br/pvol2.html>.
- TAUK, S. M. (1990) Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. In: *Revista Brasileira de Geociências.*, 20 (1-4): 299-301.
- VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G.S. do; LANDGRAF, M,D.; REZENDE, M. O. de O.(1998) Estudo da adsorção/desorção do ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4 D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Revista Química Nova.*, 22: 305-308.