



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química

ALEJANDRO YOPASÁ ARENAS

MOBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SOLOS TÍPICOS DO
ESTADO DE SÃO PAULO

CAMPINAS
2015

ALEJANDRO YOPASÁ ARENAS

**AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA EM SOLOS
TÍPICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

*Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto
de Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em QUÍMICA na
área de QUÍMICA ANALÍTICA.*

Orientadora: Profa. Dra. ANNE HÉLÈNE FOSTIER

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO ALEJANDRO YOPASÁ ARENAS, E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. ANNE HÉLÈNE
FOSTIER.**

**CAMPINAS
2015**

Bolsa de financiamento**Agência:** Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)**Processo:** 153585/2013-7

Ficha catalográfica

Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

Y81a Arenas, Alejandro Yopasá, 1989-
Avaliação da mobilidade de nanopartículas de prata em solos típicos do estado de São Paulo / Alejandro Yopasa Arenas. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Anne Hélène Fostier.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanopartículas de prata. 2. Plasmon (Física). 3. Transporte. 4. Solos. 5. Método analítico. I. Fostier, Anne Hélène. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluation of the mobility of silver nanoparticles in typical soils of the Sao Paulo state

Palavras-chave em inglês:

Silver nanoparticles

Plasmon (Physics)

Transport

Soils

Analytical method

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Anne Hélène Fostier [Orientador]

Meuris Gurgel Carlos da Silva

Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Data de defesa: 31-07-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

Para Alexandra y Daniel, mis compañeros de viaje.

“Mis pensamientos corrieron en una distracción”

Miguel de Cervantes Saavedra

AGRADECIMENTOS.

À Alexandra e ao Daniel pelo impulso para vir ao Brasil.

Ao pessoal do CPG do IQ da UNICAMP, Bel e Gabriela e ao professor Dr. Ricaurte Rodríguez Angulo da Universidad Nacional de Colombia pelo apoio no processo de inscrição ao mestrado desde Colômbia.

À grande comunidade Colombiana do IQ, Javier e Mónica pelo seu apoio no processo adaptativo.

À professora Dra. Anne Hélène Fostier pelo aceite para ser seu aluno e por sua constante orientação, apoio acadêmico, dedicação, paciência, e por ter recebido meu trabalho de forma profissional.

Aos meus companheiros do grupo de preparação de amostras e mecanização (GEPAM) pelo apoio e companhia durante todo meu processo de formação: Ivanilse, Rodrigo, Gustavo, Larissa, Stacy, Katherine, Alejandra, Bruna, Jemmyson, Mauver, Fernanda, Eraldo, Cícero e o Prof. Dr. Marco Arruda.

À Claudia do laboratório multiusuário de espectroscopia pelo apoio durante a etapa experimental.

Ao pessoal do Instituto Agronômico de Campinas por sua colaboração para a coleta e análises das amostras de solo utilizadas neste trabalho.

Ao professor Dr. Jarbas Rodrigues Rohwedder pelo apoio durante o desenho e otimização do sistema de injeção em fluxo.

Ao professor Roy Edward Bruns por sua orientação na parte de quimiometria e desenho experimental.

Ao CNPq pelo financiamento.

RESUMO

Experimentos em colunas com solo saturados foram feitos para investigar o transporte e retenção de nanopartículas de prata estabilizadas com uma capa de polivinilpirrolidona (PVP-AgNP). A concentração normalizada do traçador brometo foi obtida por meio de um método de análise em fluxo baseado no efeito catalítico do brometo na decomposição do azul de metileno usando espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis), permitindo uma análise rápida de baixo custo. As curvas de ruptura obtidas foram modeladas com um modelo determinístico de transporte de solutos em condições de regime permanente de fluxo, considerando-se duas regiões de não equilíbrio físico, permitindo encontrar desta forma os parâmetros hidrodinâmicos do transporte. Destas curvas de ruptura foi possível concluir que o brometo apresenta um carácter não conservativo o que indica uma forte interação com a matriz sólida do solo. Já as curvas para as PVP-AgNP obtidas por espectroscopia UV-Vis e ICP-MS mostram que as partículas apresentam baixa retenção e pouca modificação ao longo da coluna de solo. A agregação das PVP-AgNP foi estudada por meio de um planejamento experimental 2^{8-4} (16 soluções em água artificial de solo), a resposta do planejamento foi relacionada com a velocidade de modificação da banda do plasmon característica das PVP-AgNP. Os parâmetros que apresentaram efeito significativo foram o tamanho e concentração das AgNP, a presença de matéria orgânica e dois parâmetros de interação: entre o pH e o tipo de eletrólito (mono ou divalente) e a concentração de íon cloreto.

ABSTRACT

Experiments in saturated soil columns were performed to investigate the transport and retention of silver nanoparticles stabilized with polyvinylpyrrolidone (PVP-AgNP). The normalized concentration of the bromide tracer was obtained through a flow injection analysis method based on the catalytic effect of bromide on the decomposition of methylene blue by using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), allowing a rapid and low-cost analysis. The breakthrough curves (BCs) obtained were modeled with a deterministic model of solute transport in steady conditions of water flow and considering two regions of non-physical equilibrium, which allowed the determination of the hydrodynamic parameters. From these BCs it was possible to conclude that bromide presents a non-conservative behavior which indicates a strong interaction with the soil particles. The BCs for PVP-AgNP obtained by UV-Vis spectroscopy and ICP-MS show that the nanoparticles have a low retention and few modifications when transported through the soil column. The PVP-AgNP aggregation was studied by the mean of an experimental design 2^{8-4} (16 solutions in artificial soil water). The response of the design was related to the speed change of the plasmon band characteristic of PVP-AgNP. The parameters that have a significant effect were the size and concentration of AgNP, the presence of organic matter and two interaction parameters: the one between the pH and the type of electrolyte (mono or divalent) and the one between the pH and the concentration of chloride ion.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AgNP	Nanopartículas de prata
AH	Ácido húmico
CL	Cromatografia líquida
CTA	Capacidade de troca aniônica
CTC	Capacidade de troca catiônica
DTPA	Ácido dietilentriaminopentaacético o ácido pentético
Eq.	Equação
FIA	Análise por Injeção em Fluxo – Do inglês <i>flow injection analysis</i>
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MO	Matéria orgânica
NP	Nanopartícula
PVP	Polivinilpirrolidona
PVP-AgNP	Nanopartículas de prata recobertas com polivinilpirrolidona
ROS	Espécies reativas do oxigênio, do inglês <i>Reactive oxygen species</i>
SB	Soma de bases
SMP	Shoemaker, Mac lean e Pratt
SPR	Ressonância de Plasmon de Superfície, do inglês <i>Surface plasmon resonance</i>
UV/Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

A	Área	[cm ²]
Al	Alumínio trocável	[mmol _c dm ⁻³]
C	Concentração	[mol/m ³]
c _f	Concentração do fluxo	[mol/m ³]
C ₀	Valor arbitrário de concentração característica	[mol/m ³]
c _r	Concentração residente	[mol/m ³]
D	Coeficiente de dispersão	[m ² /s]
D _e	Coeficiente de difusão molecular efetivo	[m ² /s]
D _h	Coeficiente de dispersão mecânica	[m ² /s]
D _s	Coeficiente de difusão do soluto	[m ² /s]
D _x	Coeficiente de dispersão na direção x	[m ² /s]
D _y	Coeficiente de dispersão na direção y	[m ² /s]
f	Fração dos sítios de sorção que participam no equilíbrio com a região móvel	[adimensional]
F	Fração água móvel/água total	[adimensional]
F _A	Fluxo advectivo	[kg/m ² .s]
F _D	Fluxo dispersivo	[kg/m ² .s]
H + Al	Acidez potencial	[mmol _c dm ⁻³]
K _D	Coeficiente de adsorção	[adimensional]
L	Altura característica - comprimento do leito	[m]
mmol _c	Milimol de cargas	
N	Número de amostras	
P	Número de Peclet	[adimensional]
q	Fluxo	[m/s]
q _D	Fluxo Darcy	[m/s]
Q	Vazão	[mL/min]
R	Fator de atraso	[adimensional]
r	Coordenada radial	[cm]
S ₀	Desvio padrão de amostras de brancos	[mol/dm ³]
t	Tempo	[segundos]
t ₀	Tempo de pulso	[segundos]
T	Tempo adimensional	[adimensional]
T ₀	Tempo de pulso adimensional	[adimensional]
V%	Saturação por bases	%
V _p	Volume de poro	[adimensional]

V_T	Volume total da coluna	[cm ³]
x,y,z	Coordenadas espaciais	[cm]
X	Distancia adimensional	[adimensional]
x_0	Média de brancos	[mol/dm ³]

Letras Gregas

α	Coeficiente de transferência de massa	[adimensional]
α_e	Comprimento médio de difusão efetiva	[cm]
β	Variável adimensional para partição em modelos de transporte em não equilíbrio	[adimensional]
Θ	Porosidade do leito	[adimensional]
θ_{im}	Conteúdo de água imóvel	[cm ³]
θ_m	Conteúdo de água móvel	[cm ³]
τ	Fator de tortuosidade do meio	[adimensional]
v	Velocidade médio do fluido dentro dos poros, velocidade de filtração	[m/s]
ρ_b	Densidade aparente	[kg/m ³]
ρ_p	Densidade das partículas de solo	[kg/m ³]
Ω	Coeficiente de transferência de massa adimensional	[adimensional]

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos solos estudados.	25
Tabela 2 Condições de operação do equipamento de ICP-MS para determinação quantitativa de prata.	31
Tabela 3 Fatores e níveis do planejamento.....	33
Tabela 4 Valores dos parâmetros otimizados no sistema FIA para degradação do azul de metileno com H ₂ O ₂ catalisada por ion Br ⁻	39
Tabela 5 Parâmetros das curvas de ruptura para o traçador brometo nos solos RQo e LV, obtidos por ajuste no programa STANMOD.....	45
Tabela 6 Parâmetros de transporte obtidos após ajuste no STANMOD para as AgNP de 25 nm e 75 nm com dois tipos de solo, arenoso (RQo) e argiloso (LV).	49
Tabela 7 Composição das 16 soluções trabalhadas junto com a resposta obtida para cada uma	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação gráfica da coluna de solo utilizada nos experimentos, com as duas zonas linearizadoras de fluxo que permitem satisfazer os requisitos de Barry para atingir um fluxo uniforme.	27
Figura 2 Sistema FIA para a determinação de brometo. <i>C</i> : coluna de solo, <i>D</i> : detector (espectrofotômetro UV-Vis), <i>I</i> : Injetor, <i>L</i> : loop de amostra de 800 µL, <i>L1</i> : H ₂ O ₂ 1,6 %, <i>L2</i> : azul de metileno 8×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 2,5 mol L ⁻¹ , <i>L3</i> : Água, <i>L4</i> : eluato da coluna, <i>M.C.</i> : b, bobina de mistura, <i>P.P.</i> : Bomba peristáltica, <i>R.C</i> : bobina de reação, <i>S</i> : solução 3,0 mg mL ⁻¹ de Br ⁻ o eluato, <i>W</i> : descarte.	29
Figura 3 Metodologia utilizada para estudar as propriedades de transporte de nanopartículas.	30
Figura 4 Influência da natureza do catalisador (íon Br ⁻ e Cl ⁻) na cinética de decomposição catalítica do azul de metileno com H ₂ O ₂ em sistema FIA /UV-Vis.....	40
Figura 5 Otimização do volume da alça de amostragem no sinal de uma solução de brometo 2 mg mL ⁻¹ a uma vazão de 0,5 mL min ⁻¹	41
Figura 6 Efeito da vazão volumétrica no sinal analítica de uma solução de azul de metileno, num comprimento de onda de 664 nm, quando sua reação de degradação é catalisada com uma solução de brometo 3,0 mg mL ⁻¹	41
Figura 7 (a) Fiagrama de determinação do Br ⁻ (0,5 a 3,0 mg L ⁻¹), e (b) detalhe dos pontos obtidos a cada 3s para obtenção de um único pico.	42
Figura 8 Curvas analíticas ponderadas para íon brometo obtida a partir do conjunto de dados em três dias diferentes.	42
Figura 9. Curvas de ruptura em triplicata obtidas com solução 3 mg L ⁻¹ de Br ⁻ nos solos (a) RQo e (b) LV. <i>C/Co</i> : razão entre concentração no eluato e concentração inicial de Br ⁻ ; <i>Vp</i> : volume de poro.	43
Figura 10 Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de adsorção cinética em condições de não-equilíbrio e duas regiões, para os solos RQo e LV.	44
Figura 11 Superfície de resposta para o monitoramento das AgNP por FIA em colunas contendo solo, do máximo de absorbância dos espectros foram obtidos os dados para a obtenção da curva de ruptura (Superfície correspondente a RQo 25 nm réplica 1).	47

Figura 12 Curvas de ruptura experimentais para o transporte de AgNP (25 e 75 nm) nos solos RQo e LV. C/Co: razão entre concentração no eluato e concentração inicial de AgNP. Vp: volume de poro (adimensional). $\Lambda_{\text{máx}}$ para NP de 25 nm = 398 nm; $\Lambda_{\text{máx}}$ para NP de 75 nm = 450 nm.....	48
Figura 13 Comportamento do valor de absorbância durante o processo de acondicionamento prévio da coluna com solução de NaNO ₃ 0,05 mg mL ⁻¹	49
Figura 14 Comparação dos valores dos parâmetros de transporte P, R, β e ω para os dois tamanhos de PVP-AgNP nos dois tipos de solo estudados mostrando as tendências positivas e negativas (n= 3).....	50
Figura 15 Representação do modelo de água móvel-imóvel, também chamado de porosidade dual.....	52
Figura 16 Espectro de absorção no UV-Vis de AgNP (25 nm) mostrando a mudança em oito horas da banda SPR.	54
Figura 17 Curva de estabilidade de PVP-AgNP em água ultrapura, é apresentado a absorbância no pico de máxima absorção do plasmon ao longo de 30 h.	55
Figura 18 Curva de degradação cinética dos experimentos realizados mostrando as três regiões de absorbância.	57
Figura 19 Linearização das curvas de modificação cinética de PVP-AgNP, curvas 3, 4, 11 e 12 correspondem a NP de 25 nm numa concentração de 10 mg L ⁻¹ . Curvas 1, 2, 9 e 10 correspondem a NP de 75 nm numa concentração de 10 mg L ⁻¹ . Curvas 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15 e 16 correspondem a NP de 25 nm e NP de 75 nm numa concentração de 1,0 mg L ⁻¹	58
Figura 20 Determinação dos efeitos significativos de diferentes variáveis sobre a agregação de AgNP em solução; (a) gráfico normal dos efeitos; (b) gráfico de Pareto.....	59
Figura 21 Microscopias FESEM de soluções de PVP-AgNP. a) PVP-AgNP de 25 nm em água ultrapura, b) PVP-AgNP de 75 nm em água ultrapura, c) PVP-AgNP de 25 nm num meio modificado, d) PVP-AgNP de 75 nm num meio modificador, e) PVP-AgNP de 25 nm num meio com ácido húmico, f) PVP-AgNP de 75 nm num meio com ácido húmico.	60
Figura 22 Esquema mostrando as 6 frações de solo para posterior determinação de prata total em solo e representação da forma de divisão da coluna de solo. As	

colunas de solo foram divididas depois da percolação de PVP-AgNP de 25 nm e 75 nm.	61
Figura 23 Concentração da prata em função da profundidade ao longo da coluna do solo, para os solos RQo e LV e para os dois tamanhos, 25 e 75 nm de AgNP.	62
Figura 24 Porcentagem de prata retida durante os experimentos de lixiviação.	63
Figura 25 Comparação entre as curvas de ruptura obtidas por meio de espectroscopia UV-Vis e ICP-MS.....	64
Figura 26 Curva de ruptura obtida fazendo quantificação de prata total (Ag_T) e curva de ruptura obtida fazendo a análise da prata livre em solução (Ag_{livre}) logo após da separação por centrifugação. A prata considerada em forma de NP ou agregado é a diferença entre prata total e prata livre ($Ag_{NP}=Ag_T-Ag_{livre}$)	66
Figura 27 espectro de absorção das nanopartículas ao longo do tempo num experimento de eluição de NP com curvas de ruptura amostradas na Figura 26.	67
Figura 28 Espectros de absorção no UV-Vis mostrando a existência de banda SPR em soluções de sobrenadante logo após de centrifugação e a fotografia das soluções mostrando a cor.	67

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	18
2.	OBJETIVOS.....	23
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1.	Reagentes.....	24
3.2.	Instrumentação.	24
3.3.	Amostras de solo utilizadas.....	24
3.4.	Desenho da coluna e empacotamento do solo.....	26
3.5.	Sistema FIA para a quantificação de íon brometo	28
3.6.	Experimentos de transporte de nanopartículas em coluna	30
3.7.	Determinação de prata total (AgT) no eluato da coluna	31
3.8.	Determinação de AgT em amostras de solos	32
3.9.	Estudo dos efeitos que afetam a agregação de nanopartículas de prata em solução de solo.	32
3.10.	Mobilidade das AgNP no solo.....	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.	Sistema por injeção em fluxo para a quantificação de íon brometo.....	39
4.2.	Curvas de ruptura para íon brometo.	43
4.3.	Curvas de ruptura para as nanopartículas de prata recobertas com PVP (PVP-AgNP) percoladas em colunas de solo.....	47
4.4.	Análise multivariável dos fatores que afetam a modificação das nanopartículas.....	54
4.5.	Estudos por ICP-MS.....	61
	CONCLUSÕES.....	68
	BIBLIOGRAFIA.....	69

1. INTRODUÇÃO

A demanda de produtos baseados em nanopartículas manufaturadas, materiais que têm pelo menos uma dimensão de nananoescala (1-100 nm), vem crescendo ano a ano, sendo que, em 2011 a produção foi de cerca de 270.000 t e estimativas conservadoras aproximam a produção em 350.000 t para 2016 (Yanamala et al., 2013). Este mercado inclui uma grande variedade de produtos, a maioria de cuidado pessoal, cosméticos e vestuário (Project on Emerging Nanotechnologies, 2013). As nanopartículas metálicas de prata (AgNP), em particular, são produzidas em larga escala devido principalmente a suas propriedades antibacterianas (Pradeep and Anshup, 2009; Tolaymat et al., 2010). Dada sua capacidade de participar em processos de óxido-redução, estas são também interessantes nos campos da catálise, óptica e eletrônica (Auffan et al., 2009; Cuenya, 2010). Sua produção apresenta uma relação de 10:1 quando comparada com outras NP comuns como de Carbono, ZnO₂ e TiO₂ (Lee et al., 2012). Estima-se uma produção entre 250 e 312 toneladas ao ano (SCENIHR, 2014).

Enquanto não se estabelecem formas de reuso ou reciclagem de nanopartículas manufaturadas é de se esperar um aumento constante na quantidade de seus resíduos (Bystrzejska-Piotrowska et al., 2009) já que seu ciclo de vida inclui uma etapa final de produção de resíduos, sendo estes liberados em todos os compartimentos ambientais (ar, solos, águas) (Ju-Nam and Lead, 2008). Estas nanopartículas são classificadas como contaminantes emergentes, uma vez que apresentam potencial tóxico para o ser humano e outros organismos e já podem ser detectadas no ambiente, embora não haja regulações estabelecidas para seu monitoramento. (Gwinn and Sokull-Klüttgen, 2012; Wang et al., 2013).

A elevada razão área superficial/volume destas nanopartículas (NP) resulta em materiais altamente reativos e dinâmicos no meio ambiente, o que representa um risco potencial para humanos e outros organismos devido às diversas transformações que podem ocorrer, tais como: reações com biomacromoléculas, reações de óxido-redução, agregação e dissolução (Levard et al., 2013; Lowry et al., 2012). A natureza e extensão destas transformações devem ser estudadas, uma vez que estas alteram o comportamento, o transporte e a toxicidade destas nanopartículas (MacCuspie et al., 2011).

Uma atenção especial deve ser dada às nanopartículas de prata (AgNP) em razão das grandes quantidades produzidas e também porque levam à liberação de íons prata (Ag⁺). Esses íons apresentam propriedades físico-químicas diferentes das AgNP e, portanto, apresentam potencial tóxico distinto (Beer et al., 2012; Silva et al., 2014). Por exemplo, o LD₅₀ de nitrato

de prata em ratos é de 208 mg Ag/kg de peso corporal por via oral, em coelhos o LD₅₀ é 800 mg Ag/kg de peso corporal/dia (Hadrup and Lam, 2014), ele pode induzir a morte em humanos dentro de alguns dias com uma concentração de 308 mg Ag/kg de peso corporal (Walker, 1971). Em contrapartida, para as nanopartículas de prata (AgNP) uma concentração de 5000 mg/kg de peso corporal/dia não é tóxica para os porquinhos da índia (Maneewattanapinyo et al., 2011). Os efeitos tóxicos da prata e outros íons metálicos são conhecidos há muito tempo, enquanto que o estudo do efeito tóxico das AgNP está em andamento. O mecanismo sugerido para as AgNP é o dano direto das membranas das células, enquanto que os íons Ag⁺ liberados das AgNP interrompem a produção de ATP e a replicação do DNA. Os íons Ag⁺ também interrompem a cadeia respiratória de microrganismos através do bloqueio da região citocromo-oxidase e do dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADH), e inibem a oxidação de succinato, glicerol, glucose e de outras moléculas na *Escherichia coli*. Tanto o íon Ag⁺ como as AgNP tem os mecanismos de alternância na expressão dos genes e a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês *Reactive oxygen species*), logo, a razão de AgNP/Ag⁺ é um fator crítico para compreender e avaliar a toxicidade destas NP (Levard et al., 2013; Sharma et al., 2014; Zhang et al., 2011a; Zhang et al., 2011b).

A toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade bem como as propriedades físico-químicas das AgNP são suscetíveis de ser afetadas por sua estabilidade coloidal, isto é, pela sua resistência à agregação. Esta estabilidade é afetada, entre outros fatores, pelo revestimento de material orgânico com que as AgNP são frequentemente revestidas para torná-las estáveis em solução aquosa de ácido cítrico, polissacarídeos, surfactantes, proteínas, polímeros entre outros (Sharma et al., 2014).

A espectroscopia UV-vis pode ser usada para investigar qualitativamente e quantitativamente o comportamento de agregação dessas NP. A cinética de agregação pode ser determinada através da medição da velocidade na qual a banda de absorção de plasmon de superfície se modifica em solução aquosa (Baalousha et al., 2013). A ressonância de plasmon de superfície (SPR por suas siglas em Inglês) é a oscilação ressonante dos elétrons da banda de condução na interface entre um material dielétrico e um metal, em resposta à radiação eletromagnética. A SPR é o mecanismo responsável pela cor das nanopartículas. Metais como Au, Ag e Cu mostram SPR na região visível do espectro. As AgNP mostram uma forte SPR num comprimento de onda de 400-420 nm (Chhatre et al., 2012), com um grande coeficiente de absortividade molar $\sim 3 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Liang et al., 2012). Esta banda SPR é dependente do tamanho, forma, índice de refração do meio, presença de espécies adsorvidas e a agregação das NP (Prathna et al., 2011; Singha et al., 2014).

Prever o destino e o movimento destes contaminantes emergentes em solos e águas subterrâneas tem gerado grande interesse devido à preocupação em avaliar e reduzir o risco de contaminação ambiental, e em avaliar o efeito destas substâncias, quando presentes no perfil do solo, em termos de fitotoxicidade (Gao et al., 2013; Joško and Oleszczuk, 2013; Mousavi Nezhad et al., 2011). O solo é um compartimento ambiental importante, a modelagem dos processos que ocorrem nele permite estudar cenários realistas de exposição, e assim estimar melhor o risco de contaminação (Fabrega et al., 2011; Nowack, 2009; Nowack and Bucheli, 2007; Sagee et al., 2012).

Para finalidade de avaliação de risco ambiental, diferentes experimentos podem ser realizados em laboratório com a finalidade de modelar os processos - físicos (advecção, difusão e dispersão) e reativos (adsorção e degradação) - que controlam a mobilidade e assim avaliar e prever adequadamente o transporte de contaminantes no solo (Gao et al., 2013; Köhne et al., 2009). Estes modelos requerem o conhecimento de uma série de parâmetros que sejam capazes de descrever o movimento do contaminante através do solo, e cuja determinação corresponde a um processo complexo que depende das propriedades físico-químicas das fases envolvidas (Miretzky et al., 2006). Experimentos em batelada (*batch*) são geralmente usados para obter isotermas de adsorção a fim de avaliar a capacidade de sorção de contaminante presente na fase aquosa (OECD, 2000). Embora esta informação seja útil, ela é limitada porque não é possível obter, por este meio, parâmetros hidrodinâmicos (Miretzky et al., 2006). Além disso, experimentos em batelada apresentam inconvenientes como: 1) as partículas do solo são quebradas em pedaços menores devido à agitação provocando erros nas medições de adsorção, 2) os experimentos são realizados com uma razão sólido/solução muito menor do que pode ser representativo das condições de campo, e, 3) experiências em batelada exigem a filtração ou centrifugação para a separação líquido-sólido. A razão sólido solução num experimento em batelada varia entre uma parte de solo por dez de solução ou até uma parte em cem, num solo natural a capacidade de retenção de água não é desse ordem. Um método alternativo para estudos de mobilidade de contaminantes em solos consiste em trabalhar com colunas de solo para reproduzir de melhor maneira as condições de campo e obter a informação que não pode ser deduzida a partir de experiências em batelada (OECD, 2004). As principais vantagens são a capacidade de automatizar as medidas, atingir uma razão sólido/solução mais semelhante às condições de campo, não é necessária agitação ou centrifugação, e o fluxo ao longo da coluna de solo representa melhor as condições de fluxo natural (Mon et al., 2006).

Para entender como os contaminantes são transportados através do solo, pode-se considerar o transporte de um traçador químico ou biológico (soluto não reativo com o solo)

através de um meio poroso uniforme, unidimensional e saturado, e depois derivar modelos matemáticos simples com base no balanço de massa que incorporam advecção, dispersão e absorção. A abordagem mais utilizada é o contínuo mecânico em donde é assumido que as propriedades analisadas num ponto são representativas do espaço total. Estes modelos são determinísticos, pois eles contêm coeficientes e funções que são considerados completamente conhecidos (Martinus Th. van and Feike, 2001). Os mecanismos de transporte padrão que correspondem à equação fundamental de advecção-dispersão (ADE por suas siglas em Inglês, também conhecida como equação de convecção-dispersão) são os mais comumente usados para a modelagem de solutos em meios porosos. As modificações e soluções para esta equação fundamental são dadas seguindo diferentes hipóteses, sendo estas mais ou menos adequadas em função do tipo de solo, do fluxo e da escala considerada (Martinus Th. van and Feike, 2001; Ritter et al., 2003).

O conjunto de dados a modelar é obtido a partir de experimentos de deslocamento miscível em coluna (o deslocamento de um fluido saturando um meio poroso por outro fluido completamente miscível com o primeiro fluido), nos quais um pulso de um traçador deve ser aplicado na coluna do solo, seguido da solução de fundo (líquido carregador), e medindo-se a concentração deste soluto através do perfil na solução coletada na base da coluna. A obtenção dos dados permite estabelecer uma representação bidimensional da concentração (C/C_0) em função do tempo adimensional (número de volumes do poro (V/V_0)), a qual recebe o nome de curva de ruptura, (do inglês breakthrough curve, BTC). Esta curva é necessária para a determinação do coeficiente de dispersão na equação de transporte convectivo-dispersivo. Ela permite também obter valiosa informação sobre o efeito da heterogeneidade física do solo em transporte do soluto e sobre quando um modelo de transporte de duas regiões (água móvel e imóvel) pode ser apropriado para o solo estudado (Selim and Amacher, 1997).

Um traçador é qualquer substância, que pode ser usada para seguir, quer pontualmente ou de forma contínua, o comportamento de um determinado sistema ou de um componente (Silva et al., 2009). Para a maioria dos fins, um traçador deve se deslocar com a mesma velocidade e direção que o fluido que o transporta e não interagir com o material sólido; neste caso é chamado de traçador conservativo. Por outro lado, substâncias que tendem a ser retidas em razão de interações com a matriz sólida são não-conservativos (Boulding, 2003). Vários critérios devem ser aplicados na escolha de um traçador adequado para o problema a ser estudado (Levy and Chambers, 1987): 1) o traçador não deve ser sorvido ou quimicamente alterado pelo solo ou o meio, 2) ele deve estar naturalmente presente no solo em baixas concentrações, 3) não deve ser alterado biologicamente, 4) deve ser relativamente fácil de quantificar, 5) não deve ter efeito

negativo sobre o ambiente. O íon brometo é muitas vezes utilizado como traçador em estudos solo-água, pois apresenta baixas concentrações de fundo, e tem carácter conservativo. Este íon é, por exemplo, usado para traçar a água em experimento de infiltração, para determinar tempo de residência e direções de fluxo em águas subterrâneas e para acompanhar o movimento potencial de solutos menos conservativos em soluções de água-solo (Levy and Chambers, 1987), como é o caso para as nanopartículas de prata (Cornelis et al., 2013; Sagee et al., 2012). Por outro lado, embora a concentração deste íon na solução de solo seja geralmente determinada por cromatografia líquida (CL), pode também ser determinada por espectrofotometria molecular na região visível, técnica que utiliza equipamentos de baixo custo e que pode facilmente ser automatizada.

2. OBJETIVOS

Geral.

Avaliar a agregação, a decomposição e a mobilidade de nanopartículas metálicas de prata recobertas com polivinilpirrolidona em solos por meio de estudos em colunas de solo.

Específicos.

- a. Desenvolver e otimizar um método da análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês *flow injection analysis*) para determinação de íon brometo por UV-Vis.
- b. Determinar os parâmetros hidrodinâmicos da coluna de solo utilizando íon brometo como traçador e sua determinação em fluxo empregando FIA.
- c. Combinar os dados do traçador com experimentos de transporte de nanopartículas de prata para poder modelar as curvas de ruptura.
- d. Descrever a agregação das nanopartículas por meio da banda de plasmon característica.
- e. Determinar a concentração de prata na solução de solo e no solo por ICP-MS.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes.

As nanopartículas de prata (AgNP) foram adquiridas no mercado em forma de dispersão da empresa Nanocomposix, Inc. com recobrimento de polivinilpirrolidona (PVP) e em dois tamanhos, 25 e 75 nm, numa concentração de 5 mg mL⁻¹. O nitrato de sódio de 99,26% de pureza e o brometo de potássio de 99,7% de pureza são reagentes analíticos (P.A.) Mallinckrodt (Brasil), o nitrato de cálcio tetrahidrato é da ECIBRA R.A (Brasil).

3.2. Instrumentação.

Para a determinação do brometo e o estudo da agregação das AgNP foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Agilent 8453 controlado com o programa computacional de uso geral Agilent Chem Station, uma cubeta de fluxo contínuo Agilent com caminho ótico de 10 mm e 30 µL de volume, uma bomba peristáltica multicanal ISMATEC modelo IPC com um ajuste de revoluções do 5 % ($\approx 0,5 \text{ mL min}^{-1}$) e um injetor manual. A tubulação do sistema de injeção em fluxo (FIA) foi de Tygon® com um diâmetro interno de 1/18 de polegada. A determinação de íon prata foi efetuada empregando-se um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Elan DRC-e (PerkinElmer), equipado com um analisador quadrupolo e uma cela dinâmica de colisão e reação, que permite a utilização dos gases metano, oxigênio e hidrogênio para remoção de interferências. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram preparadas num microscópio JEOL JSM-6340F. A centrifugação das amostras de nanopartículas foi realizada numa centrifuga da marca BioAgency modelo Bio-Spin R. Para os procedimentos de decomposição, um forno micro-ondas DGT100 Plus (Provecto Analítica, Jundiaí, Brasil) equipado com sensor de temperatura e magnetron de $2450 \pm 13 \text{ MHz}$ com potência nominal de 1200 W, foi usado.

3.3. Amostras de solo utilizadas.

Dois tipos de solos foram empregados no estudo: um solo do tipo Latossolo Vermelho-amarelo distrófico (LV) e um Neossolo Quartzarênico órtico (RQo) segundo o sistema brasileiro de classificação de solos (Santos, et al., 2013), o LV é de textura argiloarenosa e o RQo de textura arenosa conforme a classificação da USDA (USDA, 1993). As amostras foram coletadas no estado de São Paulo, o LV na Fazenda Santa Elisa, Instituto Agrônomo de

Campinas (IAC), Campinas (22°51'28''S e 47°05'56''O), e o solo RQo em Piracicaba (22°33'44''S e 47°53'34''O). As amostras de solo foram coletadas numa profundidade de 0 a 20 cm, foram peneiradas sobre malha de 2 mm e secas a temperatura ambiente. As propriedades físico-químicas dos solos foram determinadas no IAC e são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físico-químicas dos solos estudados.

PROPRIEDADE	MÉTODO (Camargo <i>et al.</i> 2009)	UNIDADE	SOLOS	
			LV	RQo
pH	CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹	-	4,4	4,0
Matéria Orgânica (MO)	Colorimétrico	g dm ⁻³	34	13
Fósforo (P)	Resina	mg dm ⁻³	8	3
Potássio (K)	Resina	mmol _c dm ⁻³	1,1	0,1
Cálcio (Ca)	Resina	mmol _c dm ⁻³	13	1
Magnésio (Mg)	Resina	mmol _c dm ⁻³	5	0
Sódio (Na)	CH ₃ COONH ₄ pH 7	mmol _c dm ⁻³	0,1	0,1
Alumínio Trocável (Al)	KCl 1 mol L ⁻¹	mmol _c dm ⁻³	2	5
Acidez potencial (H+Al)	Tampão SMP	mmol _c dm ⁻³	46	23
Soma de Bases (SB)	Cálculo	mmol _c dm ⁻³	19,2	1,2
Capacidade de Troca Catiônica-CTC	Cálculo	mmol _c dm ⁻³	65,2	24,2
Saturação por Bases (V%)	Cálculo	%	29	5
Enxofre como Sulfato (S-SO ₄ ²⁻)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	mg dm ⁻³	6	3
Boro (B)	Água Quente	mg dm ⁻³	0,28	0,11
Cobre (Cu)	DTPA pH7,3	mg dm ⁻³	4,3	0,3
Ferro (Fe)	DTPA pH7,3	mg dm ⁻³	47	53
Manganês (Mn)	DTPA pH7,3	mg dm ⁻³	7,6	1,1
Zinco (Zn)	DTPA pH7,3	mg dm ⁻³	1,5	0,7
Areia (2,00 a 0,053 mm)	Pipeta/ Densímetro	%	50,9	93,2
		g kg ⁻¹	509	932
Silte (0,053 a 0,002 mm)	Pipeta/ Densímetro	%	8,2	1,7
		g kg ⁻¹	82	17
Argila (<0,002 mm)	Pipeta/ Densímetro	%	40,9	5,1
		g kg ⁻¹	409	51

3.4. Desenho da coluna e empacotamento do solo.

Os dados coletados nos experimentos em coluna de solo foram analisados assumindo que existem condições de fluxo unidimensional na coluna, ou seja, que variações nas propriedades hidráulicas são desprezíveis, isso porque na derivação da equação de advecção-dispersão ADE é considerada uma cela de volume que flui em uma única direção. Um fluxo constante e uniforme ao longo da coluna, embora seja conceitualmente simples e de valor prático, é dificilmente obtido na realidade do laboratório (Barry, 2009). No nosso caso, por exemplo, utilizamos colunas com raio maior que o comprimento do tubo que transporta a solução até a coluna, o que pode produzir um fluxo não uniforme através desta. A teoria desenvolvida por Barry (Barry, 2009), indica que para obter um fluxo uniforme, em cada extremidade da coluna deve estar presente uma zona defletora (BF, do inglês *baffle zone*). O defletor é um linearizador de fluxo que torna o escoamento de forma plenamente desenvolvida reduzindo o efeito da modificação de camada limite e a formação de canais preferenciais. Esta zona linearizadora tem um comprimento próximo ao raio da coluna, não importando o material usado, desde que sejam satisfeitas as seguintes condições: i) que o fluxo satisfaça a equação de Laplace e ii) que a união entre as zonas sólida e líquida (solução e solo) seja perpendicular ao eixo longitudinal da coluna. Como material de construção do linearizador podem ser usadas bolas de vidro, PTFE (Politetrafluoretileno) ou aço inoxidável (Lewis and Sjöstrom, 2010). Uma representação de uma coluna está apresentada na Figura 1. Um fluxo constante em solo homogêneo é governado pela equação de Laplace, que em coordenadas cilíndricas eixo-simétricas tem a forma da Equação 1:

Equação 1

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0, \quad 0 < r < R, \quad 0 < z < L$$

Onde $\phi \equiv \phi(r, z)$, [L] é a carga hidráulica, r [L] é a distância radial e z [L] é a distância ao longo do eixo da coluna.

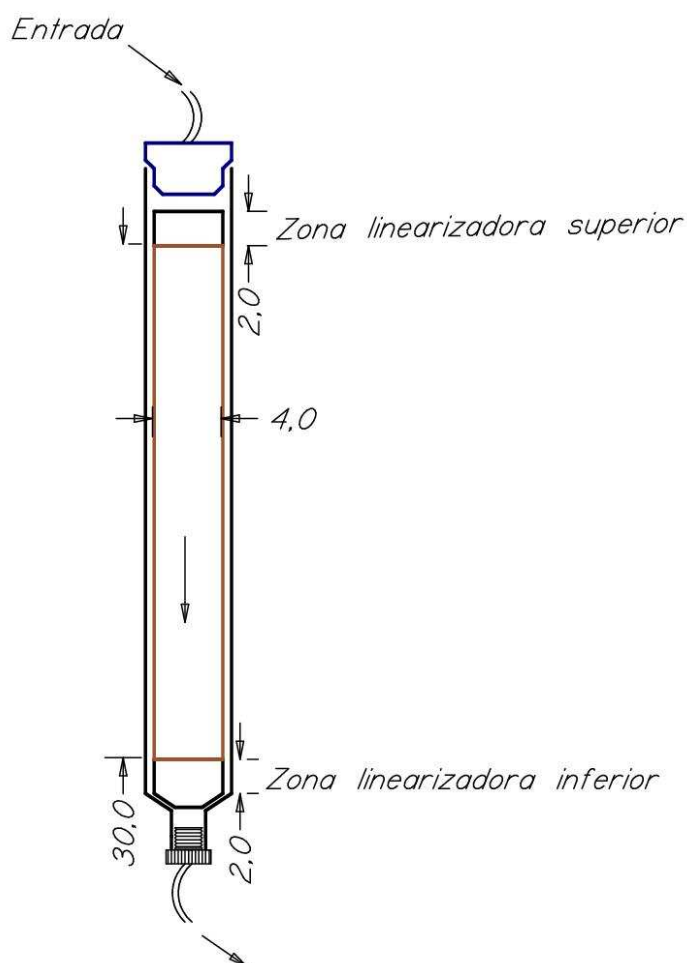


Figura 1 Representação gráfica da coluna de solo utilizada nos experimentos, com as duas zonas linearizadoras de fluxo que permitem satisfazer os requisitos de Barry para atingir um fluxo uniforme.

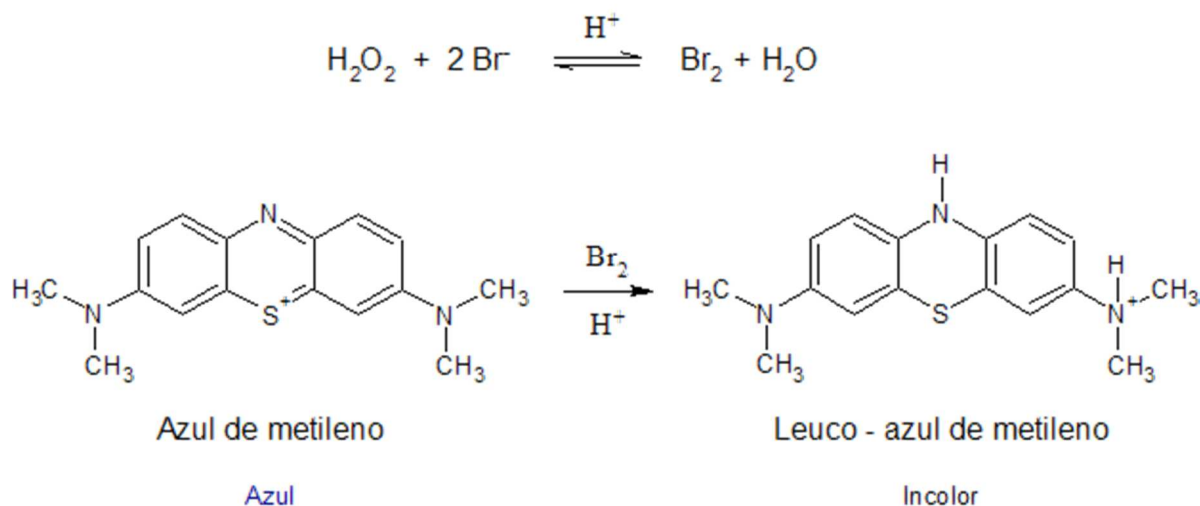
Como boas práticas para o trabalho com colunas empacotadas e saturadas, recomenda-se usar colunas com uma razão diâmetro/altura da coluna de 1/4 com a finalidade de evitar efeitos das paredes da coluna sobre o fluxo (Lewis and Sjöstrom, 2010). Ainda, para o empacotamento, uma boa técnica é a deposição de pequenas quantidades de solo umedecido na coluna cheia de água com agitação (Oliviera et al., 1996); esta técnica permite uma alta densidade com empacotamento uniforme sem causar nenhuma segregação lateral por tamanho de partícula. Por último, com a finalidade de harmonizar o trabalho com as recomendações para estudos de lixiviação da USEPA (USEPA, 2009) - recomendações harmonizadas por sua vez com o método OCDE 312 (OECD, 2004) - para ensaios de lixiviação de produtos químicos em colunas de solo, foram utilizadas colunas de vidro de 30 cm de comprimento com 4 cm de diâmetro interno, com duas zonas defletoras de 2 cm cada, feitas com lã de vidro. Para o empacotamento foram depositadas pequenas quantidades de solo humedecido na coluna cheia de água sob agitação

manual para atingir um empacotamento homogêneo e denso. As colunas foram lavadas com 10 volumes de poro (VP) de solução de nitrato de sódio ($0,05\text{mg mL}^{-1}$) num modo descendente (downflow). Um volume de poro é igual à porosidade da coluna e corresponde ao volume dos poros da coluna que são preenchidos com água com a finalidade de saturar a coluna. Este volume foi calculado mediante o uso da Equação 12 (item 3.10), e foi de aproximadamente de 200 mL para as colunas preenchidas com o solo arenoso (RQo), e de 250 mL para as colunas de solo argiloso (LV).

3.5. Sistema FIA para a quantificação de íon brometo

O traçador (íon brometo) foi determinado no modo em fluxo, por acoplamento da coluna de solo lixiviado e saturado a um sistema FIA. O sistema foi uma adaptação dos trabalhos de Uraisin et al. 2005 e 2006, com a finalidade de reduzir o tempo de análise e evitar o uso de amostragem discreto neste ponto. O método de análise baseia-se na reação catalítica de íon brometo na oxidação de azul de metileno com peróxido de hidrogênio em meio ácido, o mecanismo proposto se mostra na Reação química 1 (Tabbaral and El Jamal, 2012; Zaribafan et al., 2014). O esquema utilizado é apresentado na Figura 2. As linhas L1 até L4 apresentam uma vazão de $0,5\text{ mL min}^{-1}$, enquanto que a linha que transporta a amostra S possui uma vazão de $3,1\text{ mL min}^{-1}$.

Reação química 1. Mecanismo proposto para monitorar reação monitorada, o bromo formado pela oxidação de brometo catalisa a conversão do azul de metileno em leuco-azul de metileno, molécula não ressonante.



3.6. Experimentos de transporte de nanopartículas em coluna

Experimentos de transporte de nanopartículas foram feitos acoplando a coluna diretamente no equipamento UV-Vis por meio da cela de fluxo (Figura 3). Uma bomba peristáltica foi utilizada para percolar soluções de nitrato de sódio e nanopartículas numa vazão volumétrica constante ($Q = 3,1 \text{ mL min}^{-1}$) através da coluna, no modo de corrente descendente (downflow). As colunas de solos foram inicialmente percoladas com 4 volumes de poro de solução de nanopartículas de prata ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), seguido de solução de eluente (nitrato de sódio $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$). Espectros da solução eluída foram obtidos a cada 30 s durante 7,5 h, monitorando o comprimento de máxima absorção (398 nm para nanopartículas de 25 nm e 450 nm para nanopartículas de 75 nm). Quinze amostras de 2 mL foram coletadas da linha de descarte do sistema para posterior determinação de íons prata por ICP-MS; foi selecionado um maior número de amostras para as regiões de maior variação da curva de ruptura. A partir da superfície de resposta de dimensões tempo x comprimento de onda x absorbância, é possível obter uma curva de ruptura estudando a absorbância no máximo de absorção em função do tempo, um esquema do método de monitoramento é mostrado na Figura 3.

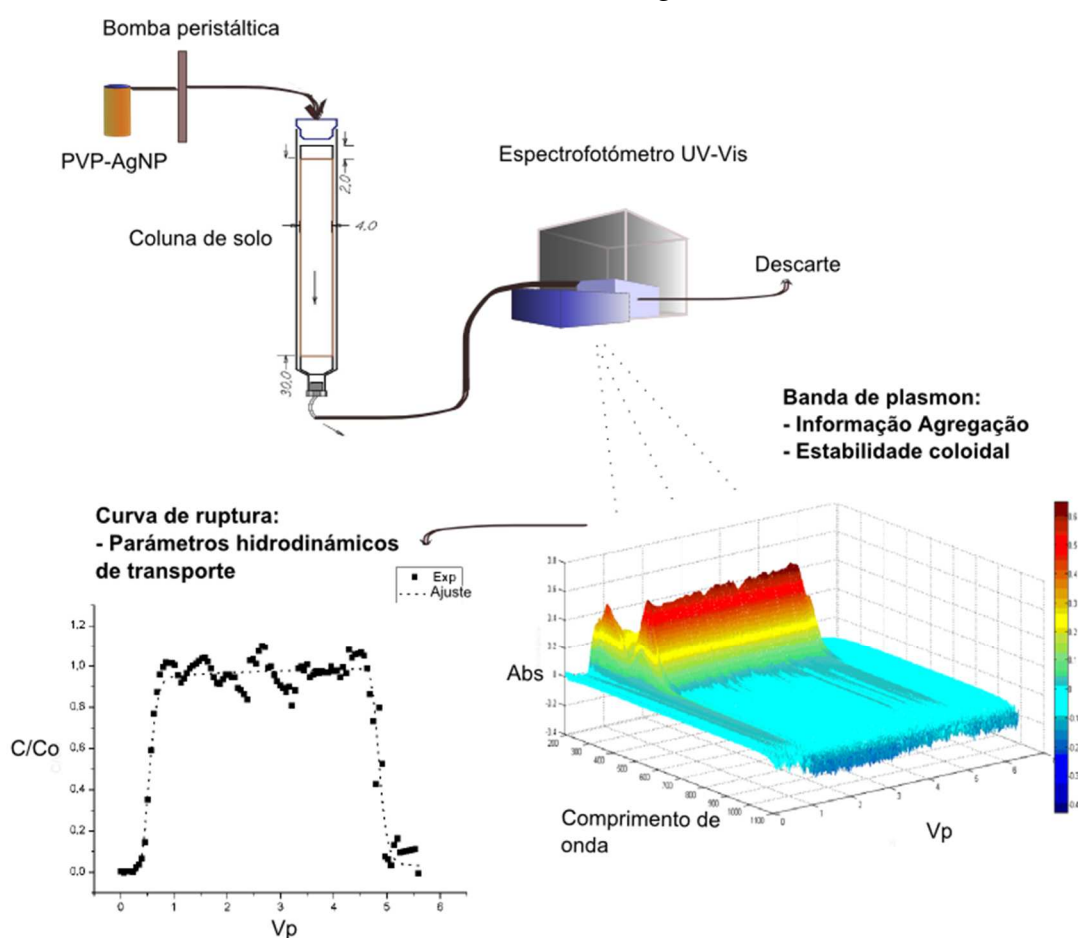


Figura 3 Metodologia utilizada para estudar as propriedades de transporte de nanopartículas.

3.7. Determinação de prata total (Ag_T) no eluato da coluna

Das amostras obtidas na saída da coluna, 50 % foi usado para estudar a especiação de PVP-AgNP, para isso foi feita uma separação das NP e da prata livre em solução por centrifugação a 10000 rpm por 40 min. O sobrenadante foi separado, digerido e denominado de prata livre em solução, (Ag_{livre}). O outro 50 % das amostras foi digerido sem centrifugação previa, essa fração corresponde à prata total (Ag_T).

O processo de digestão foi realizado num microondas em sistema fechado, seguindo um método previamente desenvolvido pelo grupo de pesquisa: 25 µL de amostra foram colocados num reator de PTFE com 2,0 mL de HNO₃ (65%) e 0,5 mL de H₂O₂ (33%); aplicou-se um programa de aquecimento em quatro etapas: 5 min a 400 W/ 8 min a 790 W/ 4 min a 320 W e 3 min a 0 W. As amostras digeridas foram analisadas por ICP-MS conforme método para análise de prata em concentrações de até 50 µg L⁻¹. As condições de operação do equipamento estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições de operação do equipamento de ICP-MS para determinação quantitativa de prata.

Marca e modelo do equipamento	PerkinElmer ELAN DRC-e
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
Potência RF (W)	1200
Fluxo do gás nebulizador – Ar (L min ⁻¹)	0,79 (Otimizado diariamente)
Fluxo do gás auxiliar – Ar (L min ⁻¹)	1,23
Fluxo do gás plasma (L min ⁻¹)	15,00
Razão m/z	¹⁰⁷ Ag ⁺
Tempo morto do detector (ns)	60
Replicatas	3
Modo do detector	Dual
Modo de leitura	Peak hoping
Sweeps	20
Tempo de residência (ms)	50
Tempo de integração (ms)	3000

3.8. Determinação de AgT em amostras de solos

Para a determinação da concentração de AgT retida no solo, as amostras de colunas de solo foram fatiadas a cada 5 cm, homogeneizadas e secas a 120°C por 24 horas. Posteriormente, 150 mg de cada fração foram submetidos a um processo de digestão total por microondas em sistema fechado: 150 mg de amostra são colocados num reator de PTFE com 2,7 mL de HNO₃ (65%), 0,3 mL de H₂O₂ (33%) e 0,45 mL de HF (40%); aplica-se um programa de aquecimento em cinco etapas: 3 min a 250 W/ 5 min a 500 W/ 5 min a 600 W/ 5 min a 700 W/ 2 min a 80 W/. Após a decomposição com HF, os extratos são tratados com 5 mL de solução de H₃BO₃ 5% e aquecidos durante 5 min a 100°C para permitir a complexação do flúor. Finalmente, as soluções são transferidas para um balão de 25 mL e avolumadas com água MilliQ. A concentração de AgT é determinada por ICP-MS conforme item 3.7.

3.9. Estudo dos efeitos que afetam a agregação de nanopartículas de prata em solução de solo.

Neste trabalho foi feito um planejamento fatorial fraccionado 2⁸⁻⁴ (16 experimentos), com a finalidade de fazer uma triagem das variáveis susceptíveis de influenciar a agregação de nanopartículas de prata recobertas com polivinilpirrolidona (PVP-AgNP), numa solução artificial de água de solo. O desenho experimental foi feito e analisado com Minitab® (V. 17.1.0), os fatores estudados são mostrados na Tabela 3 junto com os níveis trabalhados. Para obter o menor número de variáveis de confusão (variável de um modelo estatístico que se correlaciona tanto com a variável independente como com a variável dependente), a resolução do experimento deve ser alta, sendo assim o programa Minitab selecionou uma resolução IV com as funções geradoras são: E = BCD. F = ACD. G = ABC. H = ABD. O conjunto de experimentos do planejamento e mostrado na Tabela 7.

As 16 soluções de água artificial de solo foram analisadas num espectrofotômetro UV-vis (HP 8453) por oito horas, no máximo de absorção da banda SPR, para obter uma curva da cinética de modificação das nanopartículas. A magnitude da influência de um parâmetro é avaliada pelo valor do coeficiente angular (α) da reta obtida, este coeficiente é a resposta do planejamento. Para isto é feita uma linearização das curvas com a função 1/x na região de 2-8 h.

Amostras das soluções de água artificial de solo que mostraram as condições mais diferentes

(maior agregação e menor agregação) foram depositadas numa placa de vidro colada por fita de carbono a um porta amostra para posteriormente ser depositada uma capa de platina com espessura de 3 nm. Foram realizadas microscopias FESEM (do inglês Field Emission Scanning Electron Microscopy) das amostras.

Tabela 3 Fatores e níveis do planejamento

Fator	Nome	Nível 1 (-)	Nível 2 (+)
A	pH	5,4	7,0
B	Tamanho da NP	25 nm	75 nm
C	Concentração da NP	1,0 mg L ⁻¹	10,0 mg L ⁻¹
D	Temperatura	25°C	30°C
E	Ácido húmico (AH)	Sem AH	Com AH
F	Força iónica	10 mM	100 mM
G	Presença íon cloreto (Cl ⁻)	Sem Cl ⁻	Com Cl ⁻ (10,0 mg L ⁻¹)
H	Tipo eletrólito	Monovalente (Na ⁺)	Divalente (Ca ²⁺)

3.10. Mobilidade das AgNP no solo.

Muitos métodos têm sido utilizados para estimar parâmetros de transporte de solutos da equação de advecção-dispersão (ADE), mas nos últimos anos os mais populares têm sido os métodos de otimização inversa, incluindo os de mínimos quadrados. Nestes métodos, os parâmetros necessários são estimados utilizando programas computacionais (softwares). Tem sido especialmente popular a utilização do programa CFITIM para estimativa de parâmetros (Toride et al., 1995), cuja interface gráfica para Windows é STANMOD (Studio of Analytical MODEls). STANMOD é um pacote computacional para Windows, de licença livre e é empregado para avaliação de transporte de solutos em meios porosos usando soluções analíticas das equações de advecção-dispersão (van Genuchten et al., 2012).

Pretende-se trabalhar com um modelo determinístico de transporte de solutos em condições regime permanente de fluxo de água, considerando-se duas regiões de não equilíbrio físico; esta abordagem constitui a representação mais simples de transporte em condições de não equilíbrio. Nesta representação a porosidade do solo é dividida em dois domínios, um chamado móvel (fluxo predominantemente advectivo) e outro imóvel (García-Sinovas et al.,

2005); a representação adimensional do modelo é dada pela Equação 2:

Equação 2

$$\beta R \frac{\partial C_I}{\partial T} + (1-\beta)R \frac{\partial C_{II}}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_I}{\partial X^2} - \frac{\partial C_I}{\partial X}$$

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_{II}}{\partial T} = \omega(C_I - C_{II})$$

Onde: C_I e C_{II} = concentrações (adimensionais) na região móvel e imóvel respectivamente; T = tempo adimensional (também referido como o volume de poro o porosidade da coluna); X = distância adimensional; P = número de Peclet; ω = coeficiente de transferência de matéria; R = fator de retardo; β = coeficiente de partição entre as regiões (adimensional) podendo assumir valores entre 0 (não equilíbrio total) e 1 (equilíbrio total).

Estes parâmetros, por sua vez, são definidos nas equações 3 a 10 (García-Sinovas et al., 2005; Van Genuchten et al., 2012):

Equação 3

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho_b K_D}{\theta + \rho_b K_D}$$

Equação 4

$$\omega = \frac{\alpha L}{q} = \frac{\alpha L}{\theta v}$$

Equação 5

$$C_I = \frac{C_m}{C_o}$$

Equação 6

$$C_{II} = \frac{C_{im}}{C_o}$$

Equação 7

$$X = \frac{x}{L}$$

Equação 8

$$T = \frac{vt}{L}$$

Equação 9

$$P = \frac{vL}{D}$$

Equação 10

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_D}{\theta}$$

Onde: x = distancia [L]; v = velocidade linear média da água nos poros [LT^{-1}]; D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica [L^2T^{-1}]; ρ_b = densidade aparente [ML^{-3}]; K_D = coeficiente de adsorção [L^3M^{-1}], considerando uma isoterma linear; f = fração de sítios de adsorção em equilíbrio com o fluido na região móvel; θ = teor de umidade volumétrica [L^3L^{-3}]. α = coeficiente de transferência de matéria entre as duas regiões [T^{-1}]; q = fluxo, $q=Q/A$ onde Q é a vazão ($mL\ min^{-1}$) e A é a área da coluna (cm^2); C = concentração [ML^{-3}]; L = altura característica; C_0 = valor arbitrário de concentração característica. Os subscritos m e im referem-se às regiões móveis e imóveis respectivamente.

Velocidade linear média da água nos poros (v)

O solo pode ser empacotado uniformemente até uma determinada densidade aparente, definida como a relação entre a massa de uma amostra de solo seca a $110^\circ C$ e a soma dos volumes ocupados pelas partículas e pelos poros interpartículas. Numa coluna, esta densidade corresponde à massa do solo empacotado dividida pelo volume ocupado na coluna, ela é um parâmetro de entrada necessário para a maioria dos modelos. O conteúdo volumétrico de água (ou teor de umidade volumétrica) é outro parâmetro de entrada importante e pode ser medido ou estimado a partir do volume de poro da coluna de solo empacotada, conforme Equação 11, Equação 12 e Equação 13 (Selim and Amacher, 1997).

Equação 11

$$\theta = \frac{V_p}{V_T}$$

Equação 12

$$V_p = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \right) V_T$$

Θ = porosidade do leito; V_p = volume de vazios; V_T = volume total da coluna; ρ_b = densidade aparente; ρ_p =densidade absoluta das partículas de solo (assumida como 2,65 g cm⁻³)

Com isto pode se obter a velocidade linear média da água nos poros, v :

Equação 13

$$v = \left(\frac{Q}{A\theta} \right) = \frac{Q}{A \left(\frac{V_p}{V_T} \right)} = \frac{Q}{A \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \right)}$$

Q é a vazão volumétrica (mL min⁻¹) fixada nos experimentos e A é a área da seção transversal da coluna (cm²).

Coefficiente de dispersão hidrodinâmica (D)

É um coeficiente macroscópico que trata de agrupar mecanismos como a difusão molecular e a dispersão mecânica das partículas em um mecanismo de transporte. É, portanto, necessário trabalhar com uma vazão que permita assumir que o processo é dominado por dispersão mecânica. Ou seja, que a dispersão seja devida às variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso. Se esta condição for atingida, é válida a aproximação básica de que o coeficiente D , determinado por ajuste das curvas de ruptura do traçador (brometo) é o mesmo que aquele que as nanopartículas de prata podem ter num experimento de transporte através de uma mesma amostra do solo estudado.

Fator de atraso (R)

É relacionado com a sorção do soluto durante seu transporte através da coluna do solo. No caso de um traçador conservativo, como brometo, R deve apresentar um valor próximo de 1. Valores de $R > 1$ indica sorção ou simples atraso, enquanto que $R < 1$ pode indicar exclusão de íons ou sorção negativa (Selim and Amacher, 1997).

Coefficiente de partição entre as regiões móvel e imóvel (β)

Também chamado coeficiente de não equilíbrio, β pode apresentar valores entre 0 (não equilíbrio total) e 1 (equilíbrio total). No caso de solutos não retidos (como brometo), se houver não-equilíbrio, β equivale à relação entre a porosidade da fase móvel (do Inglês *mobile phase porosity*) e a porosidade total útil para o fluxo de água ($\beta = \Theta_m / \Theta$). A porosidade da fase móvel é a fração da coluna que é ocupada pelo líquido entre as partículas e nos poros. Com retenção, β pode ser escrito como na Equação 14:

Equação 14

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho_b K_D}{\theta + \rho_b K_D} = \frac{\theta_m + f\rho_b K_D}{\theta R}$$

Coefficiente de transferência de matéria (α)

Na Equação 15, α é um coeficiente de transferência de matéria (h^{-1}) que governa a transferência de solutos entre as fases de água móvel-imóvel de uma maneira análoga a um processo difusivo. Uma formulação geral para estimar α e dada pela Equação 15 ([Selim and Amacher, 1997](#)):

Equação 15

$$\alpha = \frac{n(1-F)\theta D_e}{\alpha_e^2}$$

Onde n é um fator geométrico, α_e é o comprimento médio de difusão efetiva; D_e é um coeficiente de difusão molecular efetivo; Θ é conteúdo volumétrico de água e F é a fração água móvel ou não ligada/água total (porosidade da fase móvel/porosidade total útil para o fluxo de água) $F = \Theta_m / \Theta$. O coeficiente de transferência de matéria adimensional é diferenciado com o símbolo ω .

A qualidade do ajuste de traçador é geralmente inaceitável quando D é o único parâmetro de ajuste, assim, dois parâmetros são ajustados com o intuito de melhorar a qualidade do ajuste ([Selim and Amacher, 1997](#)). Para isto são fixados os valores de v e R e os coeficientes D , β e ω são estimados para o traçador não retido (no caso deste estudo brometo). Os valores dos coeficientes D e β são considerados iguais para as nanopartículas de prata assumindo que a componente advectivo do fluxo e a mesma para traçador e nanopartículas, que a dispersão

mecânica é o componente principal da dispersão e que a natureza dos fenômenos de não equilíbrio é a mesma. São obtidos então os valores de R e ω para as nanopartículas pela simulação inversa das curvas de ruptura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sistema por injeção em fluxo para a quantificação de íon brometo.

O Sistema FIA proposto na Figura 2 não foi contemplado e otimizado para quantificar a menor quantidade de brometo no menor tempo possível, mas sim para obter medidas confiáveis ao longo da escala do tempo prevista para a realização dos experimentos de lixiviação em coluna que foi de 10-13 horas; mesmo assim o sistema foi otimizado com a preocupação de minimizar as quantidades de reagentes utilizados. O sistema trabalha com duas bombas peristálticas ajustadas para a obtenção de duas vazões diferentes: a vazão dentro da coluna de solo foi de $3,1 \text{ mL min}^{-1}$ em todos os experimentos feitos, mas a vazão através do FIA foi somente de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; logo o gasto de reagentes ao longo de cada experimento foi de aproximadamente 420 mL por experimento de 14 horas.

Foram estudados e otimizados o comprimento da bobina de mistura, o volume da alça de amostragem, as concentrações de azul de metileno, íon brometo e a vazão. Uma vez que tanto os íons Br^- quanto Cl^- podem atuar como catalisadores da reação de degradação do azul de metileno com H_2O_2 , as variáveis foram pensadas para obter uma discriminação cinética da ação destes dois íons (Uraisin et al., 2005; Uraisin et al., 2006). Conforme pode ser observado na Figura 4, quando duas soluções de mesma concentração de brometo e cloreto foram utilizadas para catalisar a reação, o sinal de degradação do azul de metileno apareceu após ~200 s quando o Br^- foi utilizado, enquanto até 600 s não apareceu nenhum sinal com Cl^- . Os valores otimizados encontrados no ajuste do sistema FIA estão na Tabela 4. A sinal com o cloreto só aparece depois de uns 1200 s.

Tabela 4 Valores dos parâmetros otimizados no sistema FIA para degradação do azul de metileno com H_2O_2 catalisada por ion Br^- .

Volume do loop de injeção	800 μL
Volume da bobina de mistura	4000 μL
Vazão do sistema (H_2O_2 , Br^- , Azul de metileno)	$0,5 \text{ mL min}^{-1}$
Concentração de azul de metileno	$8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$
Concentração de íon brometo	0 - 3 mg mL^{-1}
Comprimento de onda	664 nm

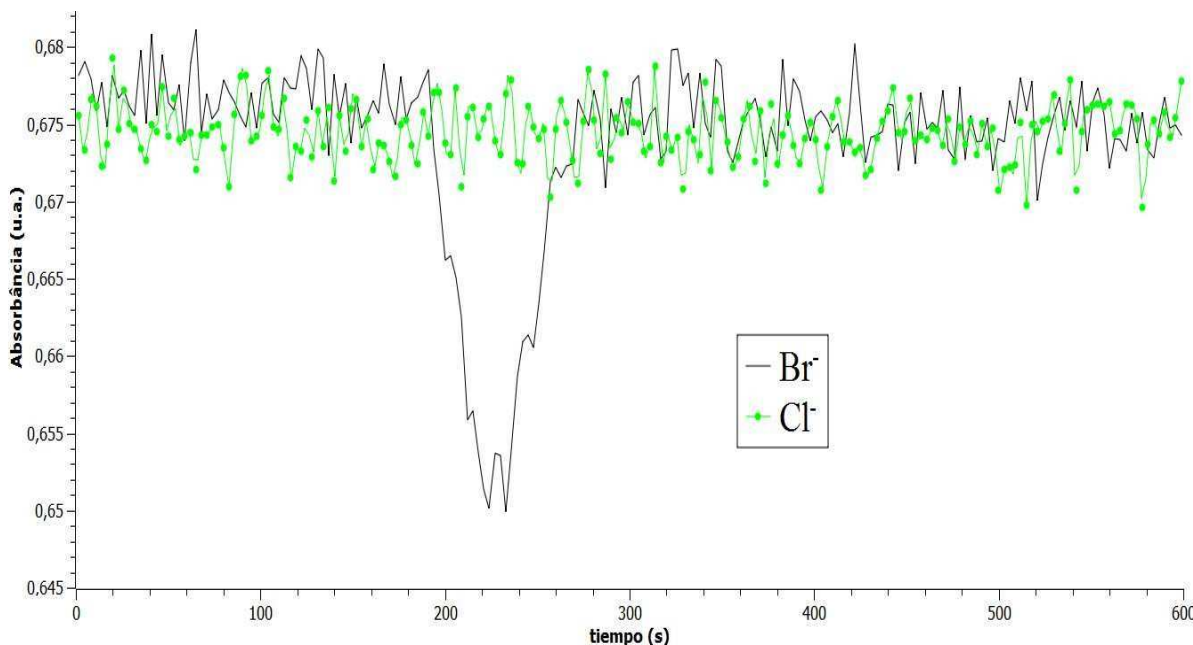


Figura 4 Influência da natureza do catalisador (íon Br^- e Cl^-) na cinética de decomposição catalítica do azul de metileno com H_2O_2 em sistema FIA /UV-Vis.

Depois de comprovar a discriminação cinética de cloretos, ou seja, a seletividade para íon brometo, foram otimizados o volume da alça de amostragem (Figura 5) e a vazão do sistema (Figura 6). O sinal máximo foi obtido com uma alça de $800\ \mu\text{L}$ em qualquer um dos três comprimentos de onda estudados (664, 613 e $743\ \text{nm}$). Como a sensibilidade é maior em $664\ \text{nm}$, este foi o comprimento de onda usado para medidas empregando o sistema FIA (Figura 5). Como o sistema é baseado numa reação catalítica onde o brometo é o catalizador, quanto maior o tempo de contato entre os reagentes mais efetiva deve ser a reação de degradação. O tempo máximo de contato foi obtido com a vazão mínima que é possível obter com a bomba peristáltica; no presente caso esta vazão corresponde a $0,5\ \text{mL min}^{-1}$, isto para um diâmetro dos cabos de bobina fixo (Figura 6).

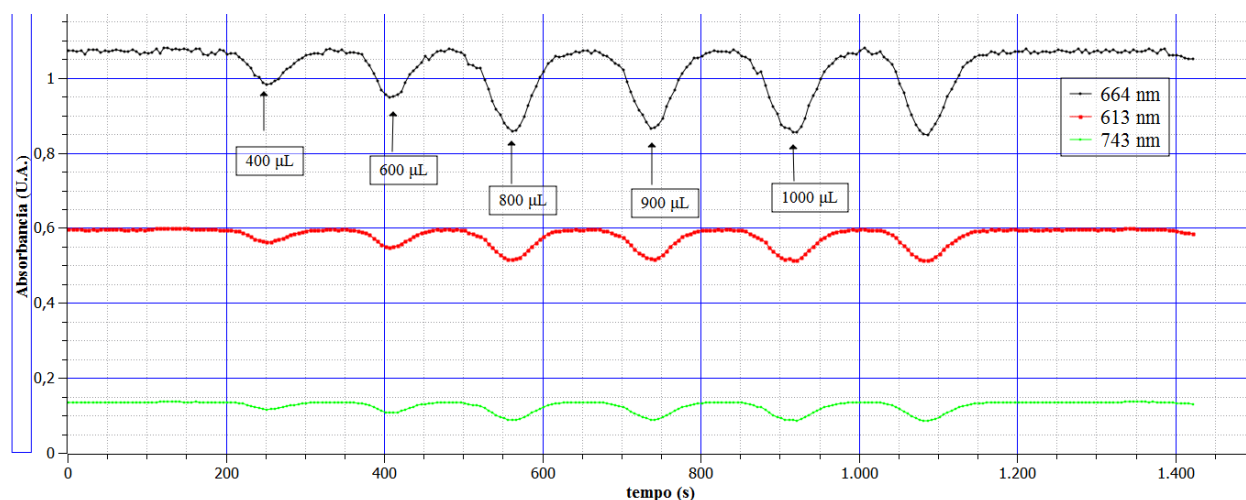


Figura 5 Otimização do volume da alça de amostragem no sinal de uma solução de brometo 2 mg mL^{-1} a uma vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.

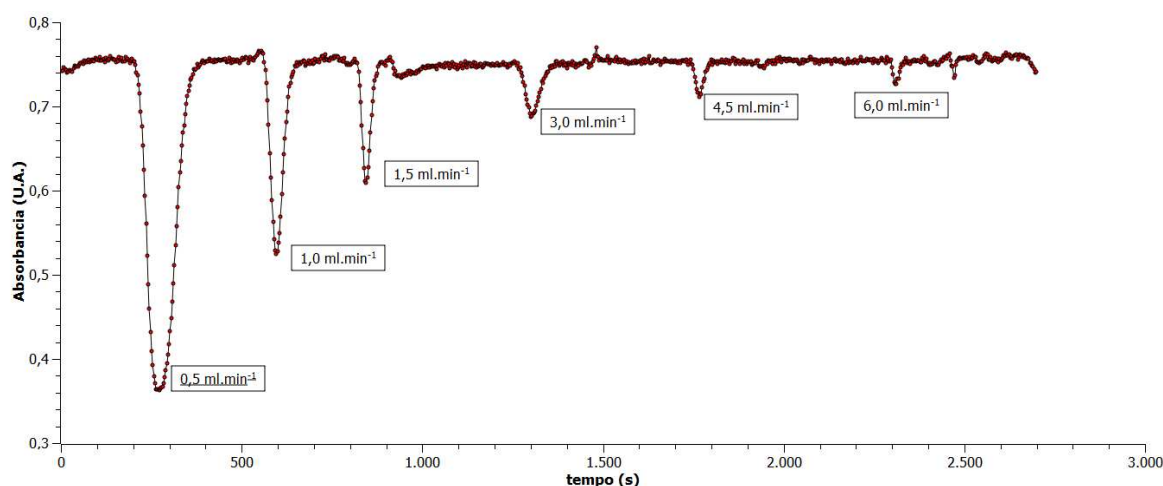


Figura 6 Efeito da vazão volumétrica no sinal analítica de uma solução de azul de metileno, num comprimento de onda de 664 nm , quando sua reação de degradação é catalisada com uma solução de brometo $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

A Figura 7 mostra um diagrama, gráfico dos valores de absorbância em função do tempo, típico, para o qual foram injetadas 5 soluções de Br^- (de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ a $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$) em quadruplicada. A forma original dos dados obtidos foi o inverso dos apresentados na Figura 7. Também pode ser observada a presença de picos devido a entrada de ar no sistema, mas com rápida recuperação da linha base. Indicando que a bolha não ficou presa no interior da célula de fluxo.

Foram feitas medidas de três curvas distintas em diferentes dias para medir a reprodutibilidade do sistema. Da análise da covariância (ANCOVA) foi concluído que as curvas

de calibração podem ser descritas pela mesma regressão linear ($p < 0.05$) com um coeficiente angular de $3,24 \pm 0,28 \text{ A mol}^{-1}$ e um intercepto de $0,26 \pm 0,22 \text{ A}$. A Figura 8 mostra a curva analítica ponderada obtida a partir dos três conjuntos de dados.

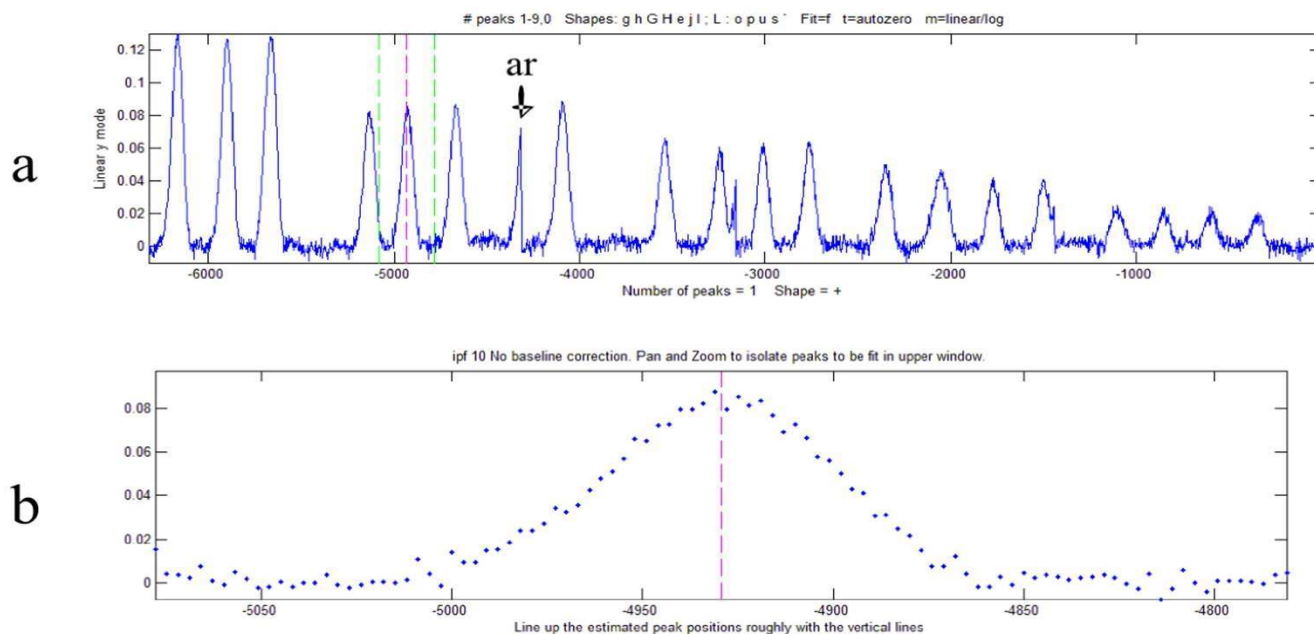


Figura 7 (a) Diagrama de determinação do Br^- ($0,5$ a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$), e (b) detalhe dos pontos obtidos a cada 3s para obtenção de um único pico.

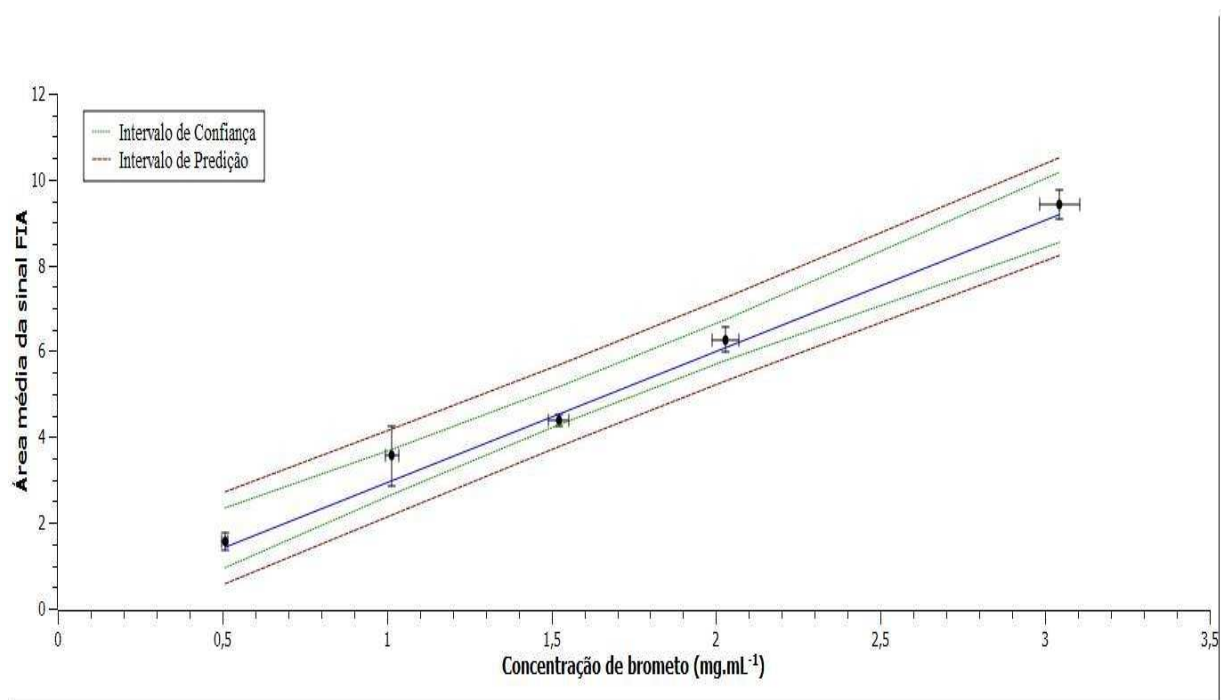


Figura 8 Curvas analíticas ponderadas para íon brometo obtida a partir do conjunto de dados em três dias diferentes.

4.2. Curvas de ruptura para íon brometo.

Nos experimentos de transporte de íon brometo, foi observada uma curva com uma distribuição assimétrica e não sigmoide (Figura 9) para os dois tipos de solo (RQo arenoso e LV argiloso). Como as colunas foram empacotadas via úmida, a homogeneidade e a reprodutibilidade entre colunas foi boa (Figura 9). Para um grupo de modelos, a “cauda” é explicada com base em processos físicos como a presença de regiões de água móvel e imóvel. Nesses modelos assume-se que o transporte convectivo de solutos ocorre somente na fase água móvel-solo, e que a adsorção na região imóvel ou de água ligada ao solo é controlada por difusão, através da fração imóvel da fase água-solo. Em outro grupo de modelos de transporte estão aqueles que explicam a cauda das curvas com base em processos químicos assumindo a presença de um mecanismo de sorção de dois sítios. Nestes casos, a adsorção numa fração dos sítios onde pode ocorrer a sorção é instantânea, enquanto que a adsorção nos sítios restantes é dependente do tempo. Em solos uniformes e saturados como o empregado no estudo, a alta assimetria da Figura 9 indica uma interação forte entre o brometo e a fase sólida (Van Genuchten, 1981).

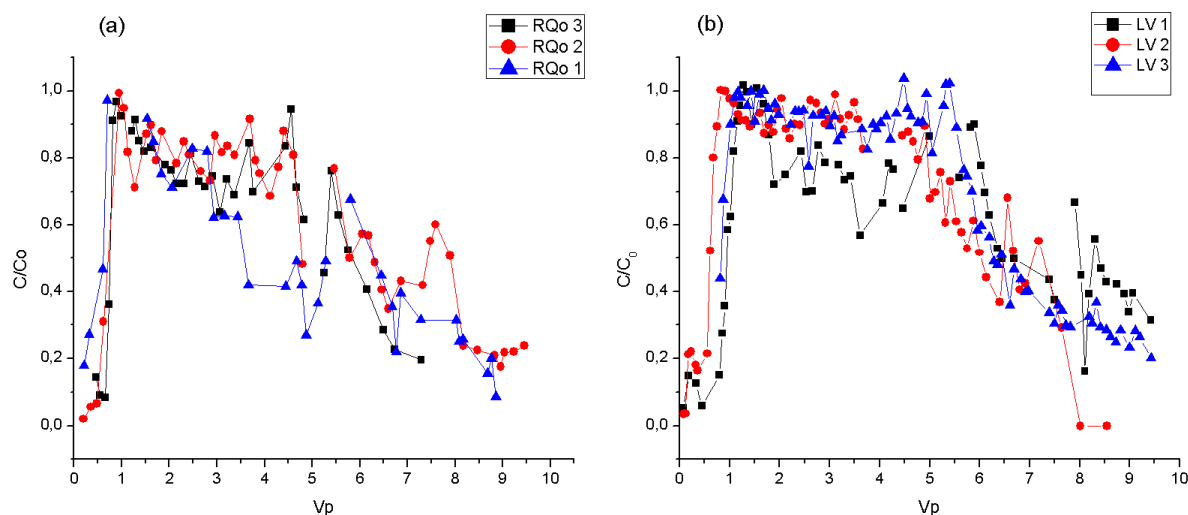


Figura 9. Curvas de ruptura em triplicata obtidas com solução 3 mg L^{-1} de Br^- nos solos (a) RQo e (b) LV. C/C_0 : razão entre concentração no eluato e concentração inicial de Br^- ; V_p : volume de poro.

Foram testados distintos modelos dentro do pacote computacional CFITIM: A) não equilíbrio físico, B) não equilíbrio físico com exclusão aniônica, C) modelo de adsorção cinética em condições de não-equilíbrio e duas regiões (água móvel e imóvel) e D) um modelo de

adsorção cinética em condições de não-equilíbrio de uma única região. Não foi testado o modelo de adsorção linear em condições de equilíbrio já que este seria inadequado para o tipo de experimento efetuado (Van Genuchten, 1981).

Os modelos utilizados assumem condições tais como fluxo em regime estacionário e um conteúdo água-solo constante. Como as colunas foram empacotadas via úmida, a homogeneidade e a reprodutibilidade entre colunas foi boa (conforme pode ser observado na Figura 9), logo a condição de conteúdo água-solo constante foi atingida. A condição de fluxo estacionário também foi satisfeita, pois a vazão volumétrica dentro das colunas ($3,1 \text{ mL min}^{-1}$) foi constante com o tempo devido ao uso de bombas peristálticas. O regime estacionário ou permanente pode ocorrer mesmo a vazões volumétricas elevadas numa região não Darcyana. Como as condições reais diferem um pouco das estabelecidas no modelo, é de esperar ligeiras faltas de ajuste. Na Figura 10 observa-se que os modelos contidos dentro do pacote computacional CFITIM podem dar conta da cauda das curvas, mas não permitem modelar o rápido aumento no primeiro volume de poro.

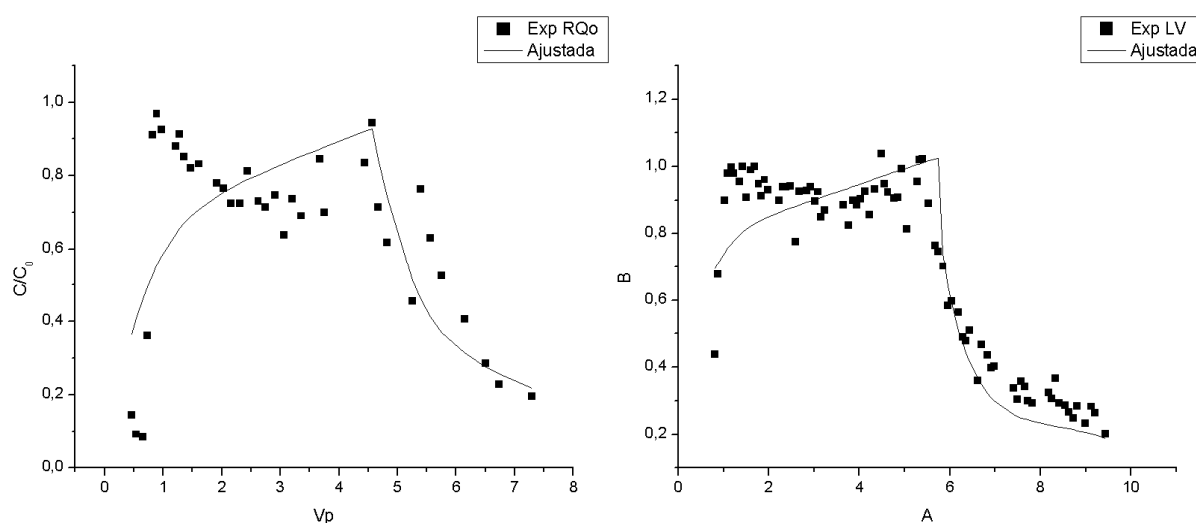


Figura 10 Curvas de ruptura ajustadas pelo modelo de adsorção cinética em condições de não-equilíbrio e duas regiões, para os solos RQo e LV.

Os modelos utilizados, A, B, C e D, contidos no pacote CFITIM, são reduzidos às mesmas equações gerais quando estão expressos com variáveis adimensionais; logo o software consegue generalizar e não é limitado a formulações conceituais individuais. Foi escolhido o modelo C (de adsorção cinética em condições de não-equilíbrio e duas regiões) para o cálculo dos parâmetros. Os resultados da modelagem para as 6 colunas (3 com solo RQo e 3 com solo LV) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Parâmetros das curvas de ruptura para o traçador brometo nos solos RQo e LV, obtidos por ajuste no programa STANMOD.

Tipo de Solo	Número de Peclet	Fator de retardo	Coefficiente de partição Entre as regiões	Coefficiente de transferência de matéria	Tempo adimensional
	P	R	β	ω	T
RQo 1	9,28	2,22	0,1202	0,95	4,18
RQo 2	22,97	2,18	0,277	0,51	5,62
RQo 3	0,77	1,65	0,035	13,86	4,62
LV 1	0,62	0,95	0,074	3,98	5,82
LV 2	0,80	1,08	0,432	14,31	5,39
LV3	0,63	1,99	0,0358	48,58	5,76

Se não existe interação entre o composto analisado e a fase sólida, a constante de equilíbrio é 0, logo R é igual a um. Na curva de ruptura modelada onde foi determinado um R menor que um, é possível que só uma fração da fase líquida participa no processo de transporte. Isto ocorre porque o brometo pode estar sendo sujeito à exclusão aniônica (caso que ocorre com transporte de cloreto em solos de textura fina ou com alto conteúdo de óxidos de ferro e alumínio (Van Genuchten, 1981) ou quando regiões líquidas imóveis estão presentes, mas não participam do processo de transporte convectivo, por exemplo água retida dentro de agregados densos ou longe de macroporos saturados. O comportamento não conservativo observado para o brometo ($R \neq 1$), pode ser atribuído a processos de exclusão aniônica devido à repulsão do Br^- pelas cargas negativas da superfície do solo ou pode ser atribuído à adsorção do Br^- em superfícies de minerais de carga variável que possuem uma capacidade de troca aniônica alta (Goldberg and J. Kabengi, 2010). Os óxidos de ferro e alumínio, junto com a montmorilonita e caulinita tem efeito comprovado na absorção do brometo. Nos solos usados neste trabalho, o Latossolo e o Neossolo, típicos de grandes áreas do norte do estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e o centro do Brasil, apresentam quantidades significativas de óxidos de Fe e Al e, dependendo do pH, a capacidade de troca aniônica pode sobrepor a capacidade de troca catiônica explicando a adsorção do brometo (Fontes and Alleoni, 2006).

O Coeficiente de partição entre as regiões (β), também chamado coeficiente de não equilíbrio, apresenta valores mais próximos a 0 do que a 1, logo o sistema opera em condições

de não equilíbrio (0 = não equilíbrio total). O valor relativamente alto do coeficiente de transferência de matéria ($\omega > 1$) no Latossolo LV, indica que ocorre uma alta transferência de solutos entre as fases de água móvel-imóvel de uma maneira análoga a um processo difusivo, para o solo Rqo se tem dois valores menores a 1 e um outro maior a 1 (13,86). Esta variabilidade é esperada já que para o programa, o coeficiente de transferência de matéria (ω) e o número de Peclet (P) são parâmetros com pouca limitação para conseguir a resolução numérica do problema. O seu significado físico é perdido no processo com a finalidade de um maior ajuste, é por isso que é importante fazer vários ajustes variando os valores iniciais observando a convergência no valor numérico dos parâmetros de transporte e seu sentido físico. A variabilidade e a baixa reprodutibilidade destes valores também pode ser explicadas pelo tamanho da coluna (30 x 4 cm), nesta escala se tem não homogeneidade que faz com que a comparação entre colunas seja complicada porque cada coluna pode ser vista como um sistema diferente. O número de Peclet (Eq 9) é um valor que mede a predominância do processo advectivo sobre o difusivo. No caso do Latossolo vermelho e do Neossolo Quartzarênico órtico o valor de P é relativamente pequeno (< 50), o que indica que o brometo tem uma constante de dispersão alta, e que o transporte é predominantemente difusivo. A variação no valor do número de Peclet é alta e também pode ser explicada pelo termo de dispersão na definição de P (Equação 9); este coeficiente de dispersão pode ser expressado pela Equação 16:

Equação 16

$$D = \frac{D_s}{\tau} + \alpha v$$

Onde D_s é o coeficiente de difusão do soluto, τ é o fator de tortuosidade do meio e α é a dispersividade, τ y α vão ser diferentes para cada coluna empacotada e é por isso que os valores de P não são similares. Também se tem que para o programa, os parâmetros P e ω são calculados com a finalidade de obter a solução numérica da equação de transporte que vai ajustar os dados experimentais. As soluções numéricas são muito variáveis dependendo do valor dos outros parâmetros iniciais fornecidos, como o volume de poro (T).

4.3. Curvas de ruptura para as nanopartículas de prata recobertas com PVP (PVP-AgNP) percoladas em colunas de solo.

Cada curva de ruptura foi obtida de um conjunto de dados correspondente aos espectros das PVP-AgNP em função do tempo; um exemplo deste conjunto de dados é mostrado na Figura 11. Monitorar a banda SPR em função do tempo gera uma superfície de resposta relacionada com a estabilidade da dispersão das NP, se houver agregação apareceriam novas sinais em comprimentos de onda diferentes ao de máxima absorção, se houver decomposição a intensidade da banda SPR diminuiria. Foram necessárias correções da linha base para cada espectro, assim como uma redução do número de pontos. Foram tratados apenas 100 pontos escolhidos em cada região representativa da curva de ruptura devido às limitações do programa computacional STANMOD.

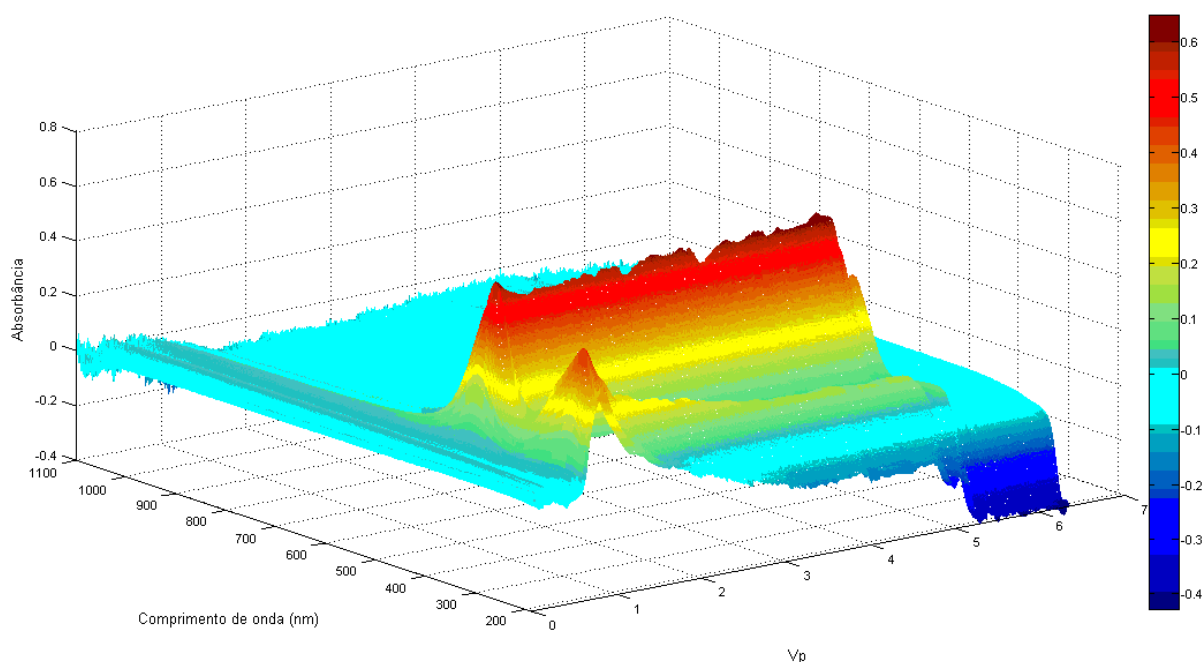


Figura 11 Superfície de resposta para o monitoramento das AgNP por FIA em colunas contendo solo, do máximo de absorbância dos espectros foram obtidos os dados para a obtenção da curva de ruptura (Superfície correspondente a RQo 25 nm réplica 1).

As curvas de ruptura experimentais para os dois tipos de solo e os 2 tamanhos de nanopartículas são mostrados na Figura 12. Observa-se uma maior simetria que nas curvas obtidas para brometo, e as curvas são mais sigmóides. A simetria das curvas mostra que não existem muitas interações das AgNP com o solo, logo as AgNP poderiam ser consideradas como traçadores conservativos para os tipos de solo encontrados.

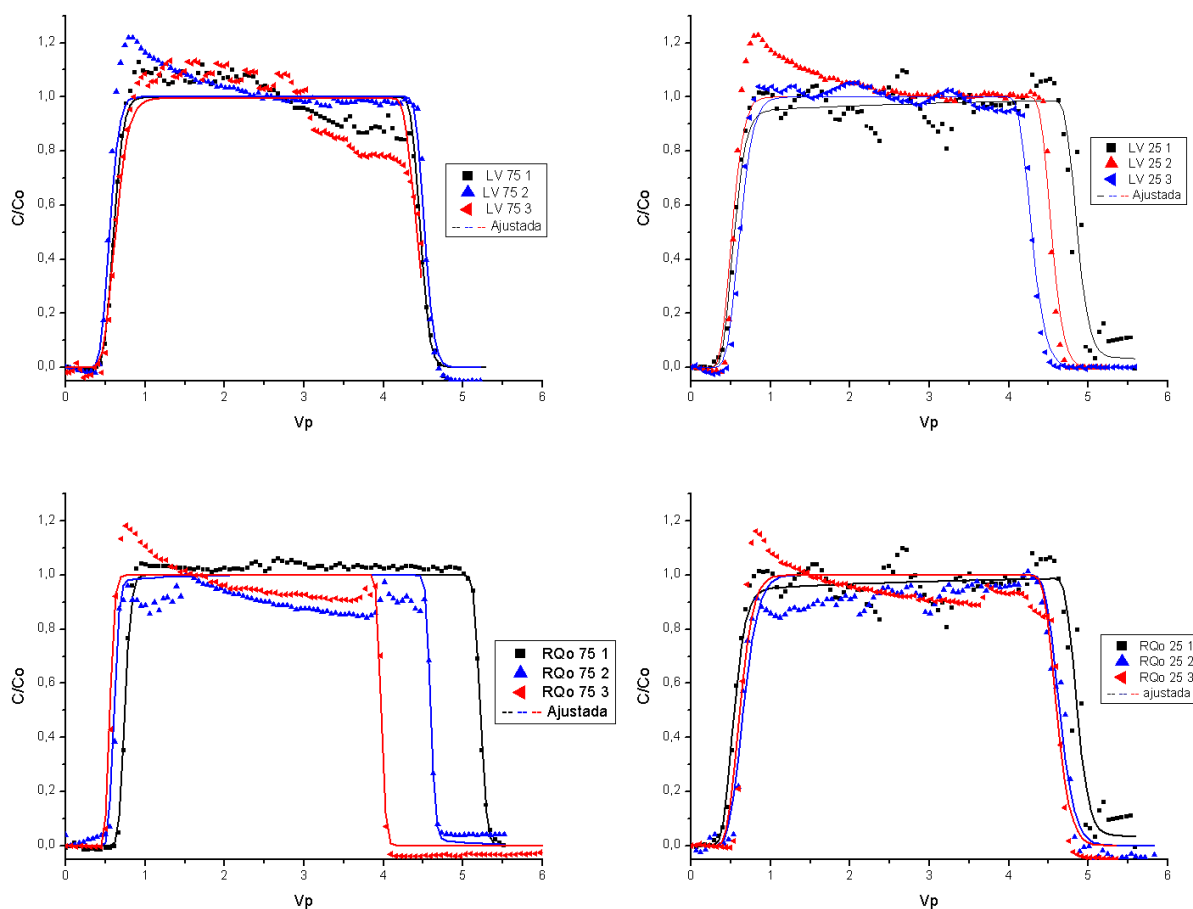


Figura 12 Curvas de ruptura experimentais para o transporte de AgNP (25 e 75 nm) nos solos RQo e LV. C/Co : razão entre concentração no eluato e concentração inicial de AgNP. V_p : volume de poro (adimensional). $\Lambda_{m\acute{a}x}$ para NP de 25 nm = 398 nm; $\Lambda_{m\acute{a}x}$ para NP de 75 nm = 450 nm.

O caso do aumento da razão C/Co acima de 1 em algumas curvas de ruptura pode ser devido a um problema na correção de linha base observado durante o experimento ou pode ser devido a uma co-eluição de algum composto com absorbância na região de absorção das nanopartículas. Sendo que a lavagem prévia da coluna com solução $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ de NaNO_3 (acondicionamento) foi monitorada por espectroscopia UV-Vis até a estabilização da linha base (0 de absorbância) como mostrado na Figura 13, se houver eluição de um interferente, essa só pode ter ocorrido quando estavam presentes as nanopartículas. Na figura 13 observa-se uma estabilização da linha base depois de 6 horas. Até agora não se têm uma teoria que nos permita inferir que tipo de composto poderia ter atuado como interferente.

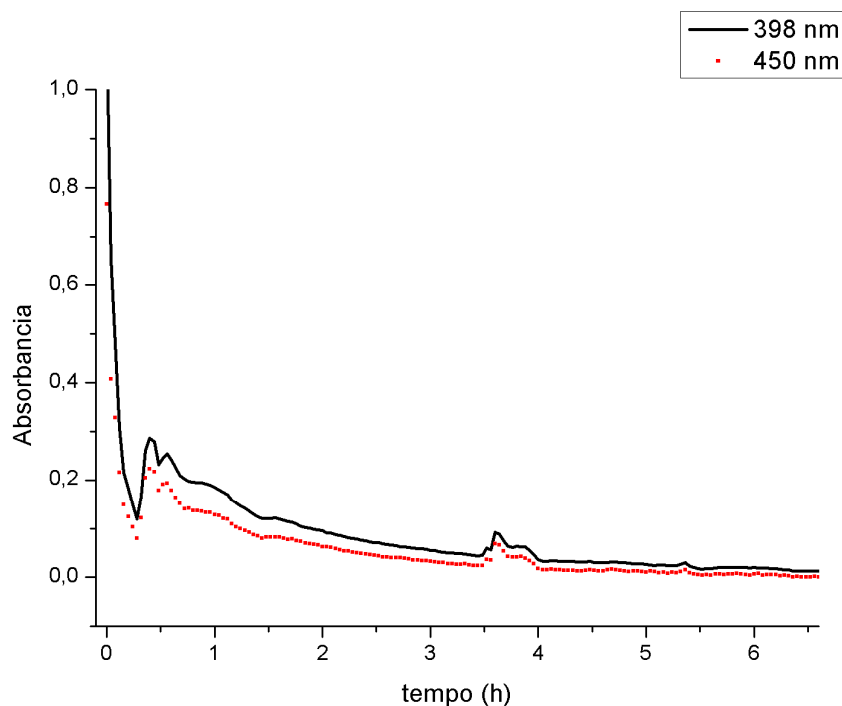


Figura 13 Comportamento do valor de absorbância durante o processo de acondicionamento prévio da coluna com solução de NaNO_3 $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$.

Os parâmetros das curvas de rupturas obtidos a partir da modelagem são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros de transporte obtidos após ajuste no STANMOD para as AgNP de 25 nm e 75 nm com dois tipos de solo, arenoso (RQo) e argiloso (LV).

Tipo de solo	Tamanho AgNP	Experimento	P	R	β	ω	T
LV	25 nm	1	40,8	0,69	0,77	0,55	4,32
		2	39,1	0,51	1,00	0,89	4,03
		3	41,2	0,61	1,00	0,95	3,68
		Média	40,3 ± 1,1	0,60 ± 0,09	0,92 ± 0,13	0,80 ± 0,21	4,01 ± 0,32
LV	75 nm	1	80,4	1,02	0,59	0,002	3,85
		2	70,2	0,81	0,68	0,000	3,97
		3	46,6	0,80	0,78	0,007	3,80
		Média	65,7 ± 17,3	0,88 ± 0,13	0,68 ± 0,10	0,003 ± 0,003	3,87 ± 0,09
Rqo	25 nm	1	37,9	0,65	0,99	0,907	3,99
		2	40,5	0,66	1,00	0,899	3,77
		3	41,1	0,61	1,00	0,906	3,99
		Média	39,8 ± 1,7	0,64 ± 0,03	1,00 ± 0,01	0,904 ± 0,005	3,92 ± 0,13
Rqo	75 nm	1	279	0,89	0,84	0,000	4,47
		2	276	0,62	0,98	0,027	3,99
		3	299	0,57	0,97	0,001	3,41
		Média	285 ± 12	0,69 ± 0,17	0,93 ± 0,08	0,009 ± 0,02	3,96 ± 0,53

A comparação dos valores dos parâmetros de transporte é mais fácil de analisar de forma gráfica. Na Figura 14 são mostrados cada um dos parâmetros de transporte em função do tipo de solo e do tamanho das nanopartículas.

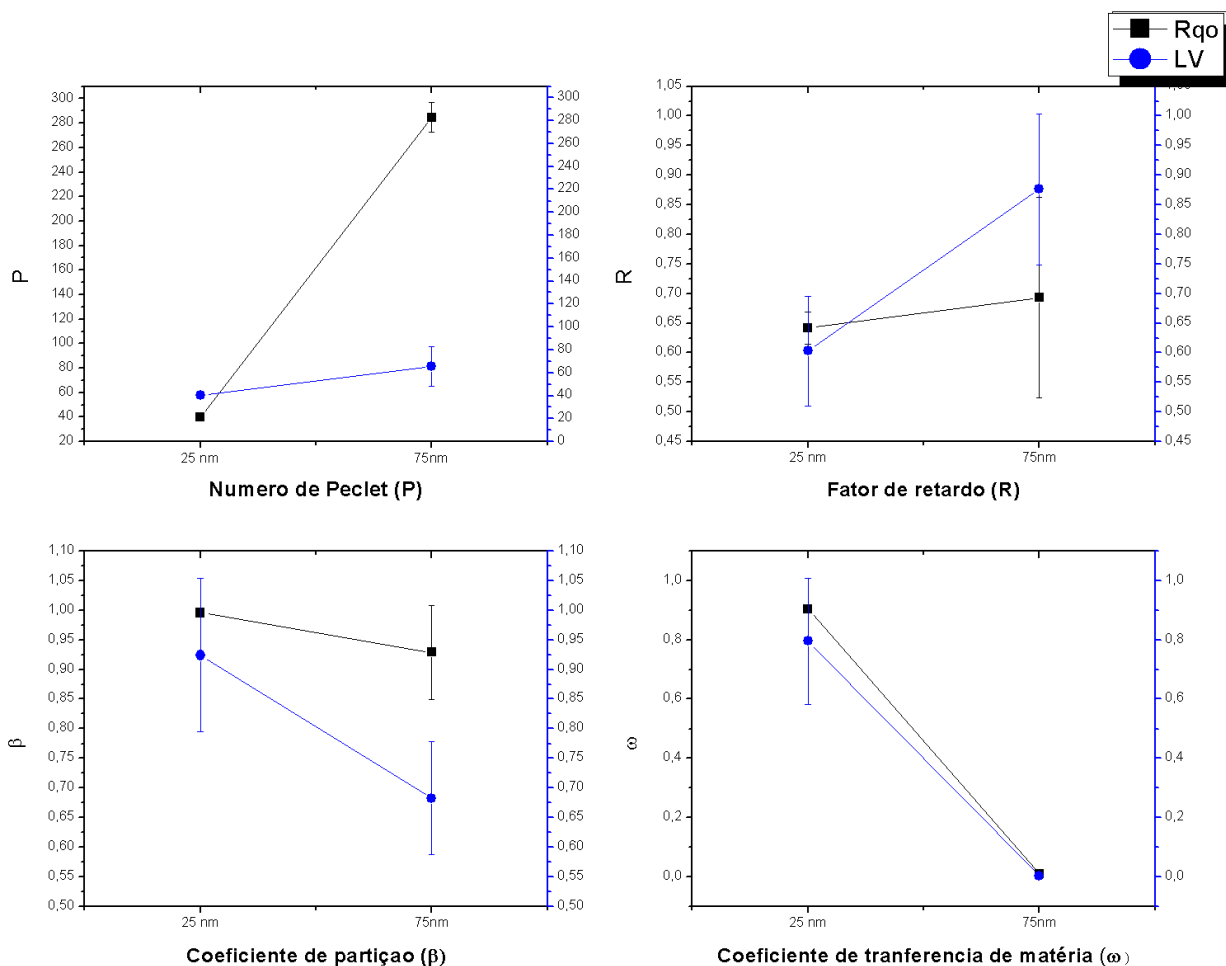


Figura 14 Comparação dos valores dos parâmetros de transporte P, R, β e ω para os dois tamanhos de PVP-AgNP nos dois tipos de solo estudados mostrando as tendências positivas e negativas (n= 3).

Os números de Peclet (P) relativamente altos (maiores a 50) para as nanopartículas de 75 nm indicam que o processo é predominantemente advectivo, ou seja, o transporte é passivo, a Equação 17 explica este fluxo advectivo (F_A):

Equação 17

$$F_A = q \cdot C$$

Onde, q é o fluxo ou velocidade Darcy e C é a concentração.

Para as nanopartículas de 25 nm, os menores números de Peclet indicam que o componente dispersivo é importante. A dispersividade das nanopartículas vai ser determinado pelo tipo, tamanho e orientação dos poros presentes na coluna de solo. Nestes poros também existem variações de velocidades do líquido, sendo estas menores perto da superfície das partículas de solo porosas; este mecanismo é chamado de dispersão mecânica e é expresso pela Equação 18.

Equação 18

$$F_h = -\theta D_h \frac{\partial C}{\partial z}$$

onde, F_h é o transporte dispersivo e D_h é o coeficiente de dispersão mecânica.

A diferença do número de Peclet entre as nanopartículas de 25 e 75 nm indica que o transporte é afetado pelo tamanho dos poros na columna. O coeficiente de dispersão mecânica é maior para nanopartículas de 25 devido a estas conseguirem entrar em poros onde as nanopartículas de 75 nm não conseguem. Sendo que o número de Peclet é uma relação entre o parâmetro advectivo sobre o difusivo-dispersivo, é de esperar número de Peclet menor para as PVP-AgNP de 25 nm.

O fator de atraso R , é o parâmetro de transporte para o qual se tem os maiores desvios. É possível afirmar a partir dos resultados da Tabela 6 e da Figura 14, que para o solo RQo não tem diferenças no valor de R para os dois tamanhos de nanopartículas. Para o solo LV observa-se um aumento no valor de R ao aumentar o tamanho das NP de 25 para 75 nm (Figura 14). Este fator de atraso expressa indiretamente a capacidade do solo para reter as NP, e depende das interações entre a fase líquida e sólida que ocorrem durante a percolação da solução no solo (Alcântara e Camargo, 2001). Segundo os nossos resultados, as NP de 75 nm apresentam o maior fator de atraso no solo LV devido a que este solo contém um maior teor de argila, assim como o maior conteúdo de matéria orgânica (Tabela 1); o efeito desses fatores é maior para NP de 75. No caso do solo arenoso, RQo, a composição relativamente mais simples não afeta o retardo das nanopartículas de diferentes tamanhos.

O coeficiente de partição entre as regiões móvel e imóvel (β), pode apresentar valores entre zero indicando uma condição de não equilíbrio total e um indicando uma condição contrária de equilíbrio total entre as 2 fases contempladas no modelo. Sendo uma fase que corresponde à água que fica retida dentro dos poros e a outra fase que corresponde à água que apresenta uma maior velocidade ao longo da coluna (Figura 15). A água não ligada é a que se movimenta livremente ao longo dos poros. A água ligada ou retida nas superfícies do material sólido é a água chamada de imóvel. Na Figura 14 se observa que o coeficiente de partição está relacionado com o tamanho das nanopartículas para os dois tipos de solo. Tem-se valores de β menores para partículas de 75 nm quando comparados com as nanopartículas de 25 nm nos dois tipos de solo avaliados. Isso indica que é mais fácil para as NP de 25 nm estabelecer o equilíbrio de partição entre a água retida nos poros das partículas de solo e a água que flui à velocidade de fluxo estabelecido no experimento ($3,1 \text{ mL min}^{-1}$). Esse resultado se explica pelo fato das nanopartículas menores sofrerem mais dispersão hidrodinâmica e, portanto, ser transportadas em condições de maior equilíbrio dinâmico, elas vão demorar menos tempo no processo de entrada-saída dos poros. A partição também pode ser decorrente do tamanho e tipo dos poros, das propriedades estruturais da coluna e o tipo das ligações da água.

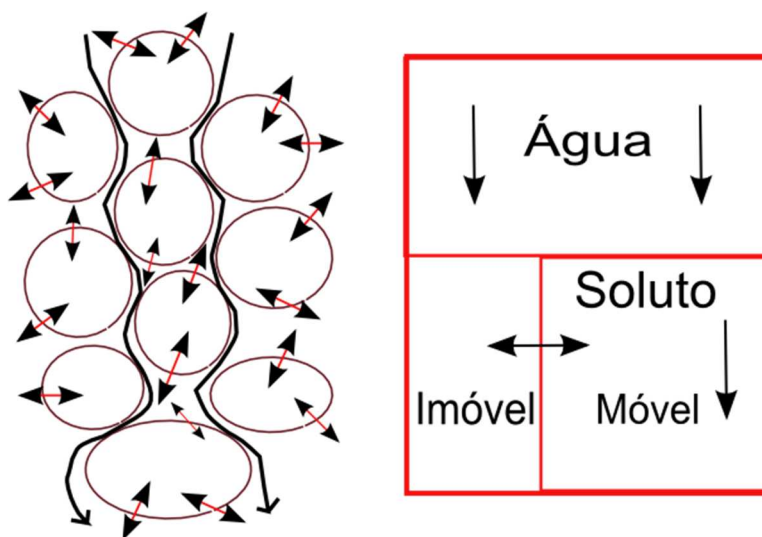


Figura 15 Representação do modelo de água móvel-imóvel, também chamado de porosidade dual.

O coeficiente de transferência de matéria adimensional (ω) é o parâmetro que governa a transferência de solutos entre as regiões móvel e imóvel de água de forma análoga a um processo difusivo, ou seja, quando existem gradientes de concentrações que permitem o transporte desde áreas de maior concentração a áreas de menor concentração. A transferência

de matéria surge como resultado do movimento das próprias nanopartículas e é definido através da primeira lei de Fick (Equação 19). Esta estabelece que a quantidade de matéria que é difundida num tempo t , através de uma superfície perpendicular à direção de difusão, é proporcional ao gradiente de concentração da substância que é difundida. O coeficiente de difusão molecular (D_m) representa a quantidade de matéria que é difundida por unidade de tempo através da unidade de superfície quando o gradiente de concentração é igual a 1.

Equação 19

$$F_D = -\theta D_m \frac{\partial C}{\partial x}$$

Estes valores de coeficiente de difusão dependem das propriedades da substância que se difunde e também das propriedades do meio em que se difunde. Observa-se na Figura 14 valores de transferência de matéria (ω) menores para NP de 75 nm nos dois tipos de solo. Do ponto de vista da teoria cinético-molecular, esse é um resultado esperado já que partículas maiores têm velocidades de difusão menores. Assim, nanopartículas maiores têm maior dificuldade em se mover no meio que pode ser entendido como o limite entre as regiões de água móvel e imóvel.

O valor do volume de poro obtido no processo de ajuste das curvas de ruptura indica se o empacotamento foi reproduzível ou não. Os valores do desvio padrão são pequenos e todos os valores são próximos a 4 (Tabela 6). Este valor corresponde ao volume de poro que foi adicionado como pulso de concentração constante nos experimentos de eluição. Em termos de densidade, às colunas de solo LV apresentaram uma densidade aparente (massa de solo adicionada dividido no volume da coluna) de $0,897 \text{ g cm}^{-3}$ com um desvio padrão relativo (DPR) de 1,3%; o volume de poro neste caso foi de 249,7 mL (DPR= 0,6%). O solo RQo apresentou uma densidade de $1,214 \text{ g cm}^{-3}$ com um DPR = 1,8% dando lugar a um volume de poro de 204,5 mL (DPR= 1,4%). Estes baixos valores de DPR (< 2%) indicam que o processo de empacotamento via úmida foi reproduzível, eles indicam também que o processo de acondicionamento com NaNO_3 permitiu alcançar uma velocidade de transporte constante ao longo da coluna. Estes resultados são importantes porque permitem garantir que as condições de operação do modelo estão sendo respeitadas; por exemplo que o fluxo é unidimensional e que o processo ocorre em condições de saturação de água.

4.4. Análise multivariável dos fatores que afetam a modificação das nanopartículas.

Com a finalidade de entender melhor os fatores que influenciam a agregação/transformação das NP, foram feitos experimentos com soluções artificiais de água de solo (Tabela 7). Como exemplo são mostrados na Figura 16 espectros de uma solução de AgNP de 25 nm numa água artificial de composição mostrada na Tabela 7 (solução 10). Na região de 500 até 1000 nm, depois das oito horas, aparecem novos sinais que correspondem a agregados de NP de tamanhos maiores que os iniciais (Majedi et al., 2014). A área de banda no espectro, depois das oito horas, é menor que a área inicial (área final $A_f = 11,0129$ e área inicial $A_i = 14,9311$) indicando que ocorre um deslocamento do sinal a outras regiões espectrais, visto que o processo de oxidação de Ag^0 a Ag^+ é improvável nessas condições (Wongravee et al., 2013). Foram feitos também experimentos durante 30 h com soluções de NP de 25 e 75 nm em água Milli-Q que mostraram a estabilidade destas NP (branco). A variação do máximo de absorção em função do tempo foi de somente 0,04 unidades de absorbância ao longo das 30 h, indicando pouca modificação das nanopartículas (Figura 17). A estabilidade explica-se pela presença da polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizador.

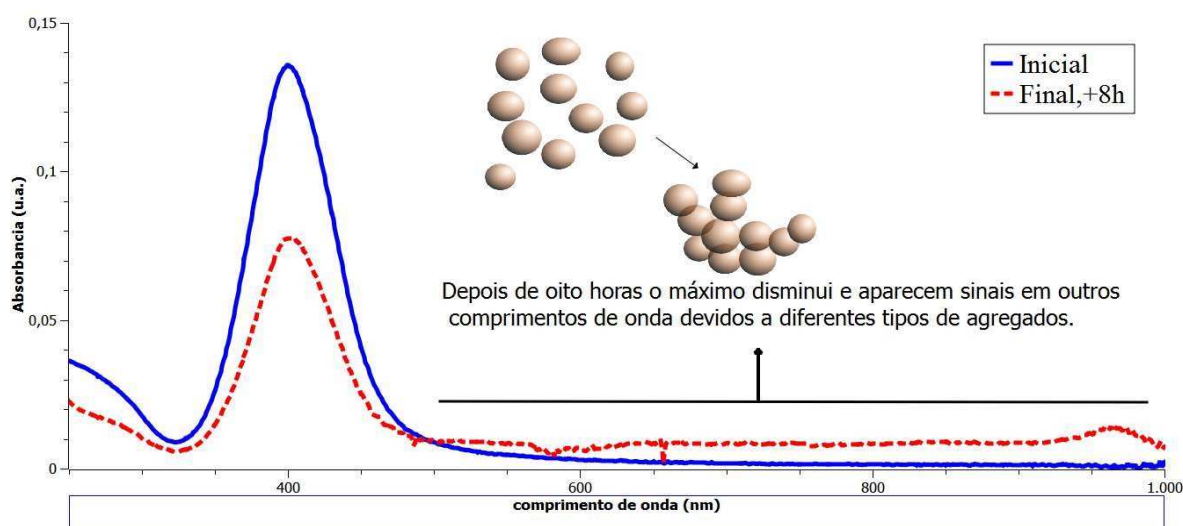


Figura 16 Espectro de absorção no UV-Vis de AgNP (25 nm) mostrando a mudança em oito horas da banda SPR.

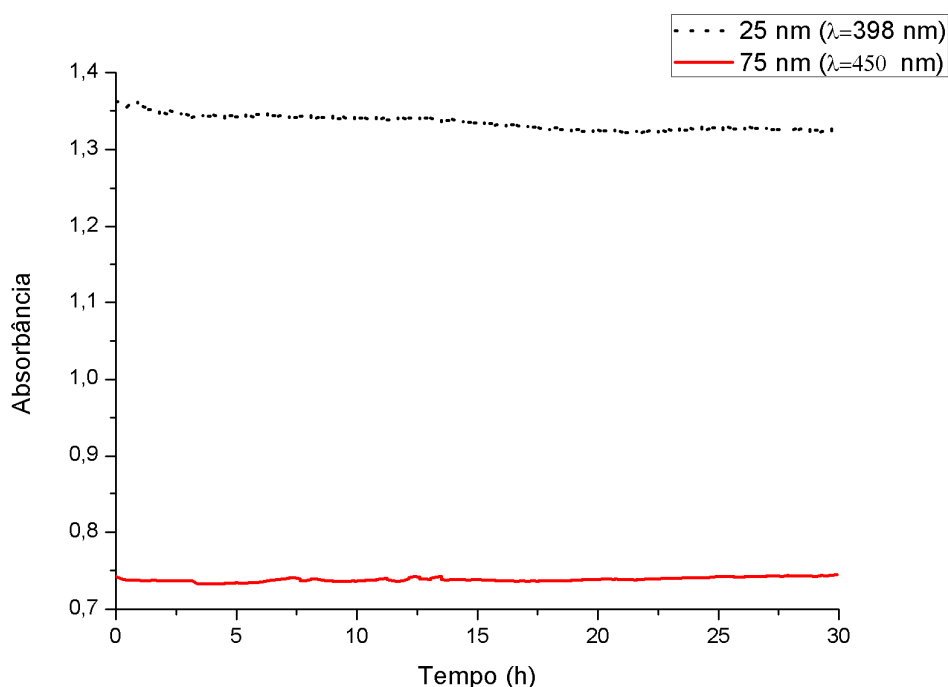


Figura 17 Curva de estabilidade de PVP-AgNP em água ultrapura, é apresentado a absorbância no pico de máxima absorção do plasmon ao longo de 30 h.

Na Figura 18 é observada a diminuição da intensidade da absorção no período de oito horas para as 16 soluções do planejamento experimental (Tabela 3). A variação da absorbância em função do tempo não foi linear. As 16 curvas estão divididas em três regiões devido às diferenças de concentrações utilizadas ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$) e as diferenças no coeficiente de absortividade molar de nanopartículas de tamanho diferente (25 e 75 nm).

Na busca de uma resposta para o planejamento experimental, foi proposto usar o coeficiente angular da curva de degradação cinética, onde a inclinação da curva está relacionada com a velocidade de modificação das nanopartículas. Foram testadas as funções linearizantes log da absorbância e seu inverso, ($\log \text{ Abs}$ e Abs^{-1}). A melhor correlação foi encontrada ao comparar o inverso da absorbância em função do tempo entre 2 e 8 horas (Figura 19). É observado que quando se trabalha com AgNP de 25 nm, a uma concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, a correlação é menor, indicando um limite de concentração para este tipo de medida realizada por espectroscopia UV-Vis.

Tabela 7 Composição das 16 soluções trabalhadas junto com a resposta obtida para cada uma

Solução	pH	Tamanho NP (nm)	Concentração NP (mg L^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Ácido húmico (mg L^{-1})	Força iônica* (mM)	Íon cloreto (mg L^{-1})	Tipo eletrólito	Resposta
1	7,0	25	1	30	30	10	10	Na+	0,58733
2	5,4	75	1	25	30	10	10	Ca ²⁺	-0,00739
3	5,4	25	1	30	30	100	0	Ca ²⁺	0,6004
4	5,4	25	10	25	30	100	10	Na+	-0,00557
5	5,4	25	10	30	0	10	10	Ca ²⁺	0,016235
6	7,0	25	1	25	0	100	10	Ca ²⁺	0,23566
7	5,4	75	1	30	0	100	10	Na+	-0,09686
8	7,0	75	1	30	0	10	0	Ca ²⁺	-0,07958
9	7,0	75	10	30	30	100	10	Ca ²⁺	0,02271
10	5,4	25	1	25	0	10	0	Na+	0,11053
11	7,0	25	10	25	30	10	0	Ca ²⁺	0,000758
12	7,0	25	10	30	0	100	0	Na+	0,03276
13	7,0	75	1	25	30	100	0	Na+	0,13093
14	7,0	75	10	25	0	10	10	Na+	0,00417
15	5,4	75	10	30	30	10	0	Na+	0,00617
16	5,4	75	10	25	0	100	0	Ca ²⁺	0,01109

* A força iônica foi ajustada com NaNO_3 ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ segundo a valência do eletrólito estudada.

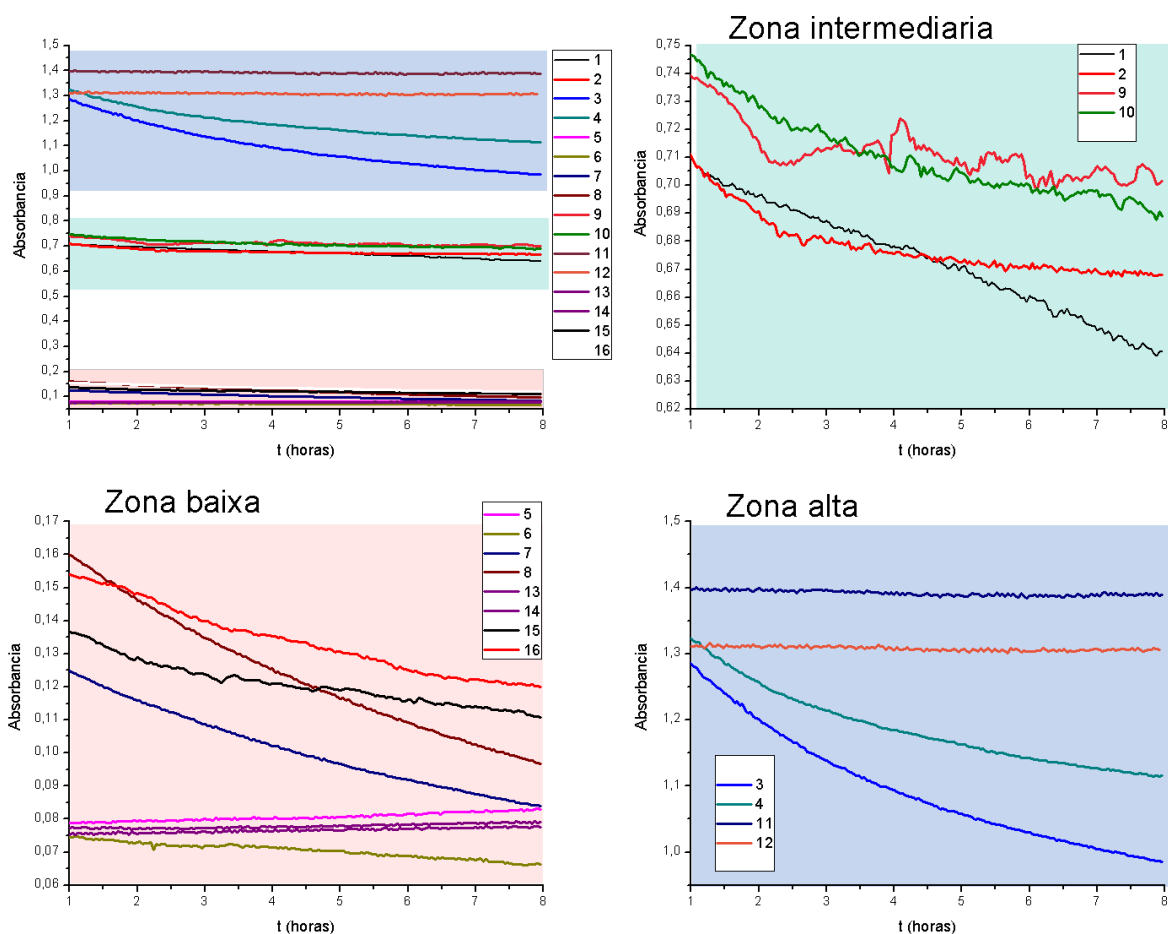


Figura 18 Curva de degradação cinética dos experimentos realizados mostrando as três regiões de absorbância.

A Figura 20 apresenta o gráfico normal dos efeitos de diferentes parâmetros sobre a modificação das AgNP. Os realmente significativos foram o tamanho das NP (B) e o fator de interação pH-íon cloreto (AG), seguido da concentração das NP (C), o fator de interação pH-tipo de eletrólito (AH) e a presença de ácido húmico (E). A Figura 20 b é um gráfico de Pareto que apresenta os mesmos resultados só que é mais fácil detectar que os efeitos B e AG são os mais distantes dos pontos centrais, aqueles que representam “efeitos” sem nenhum significado físico.

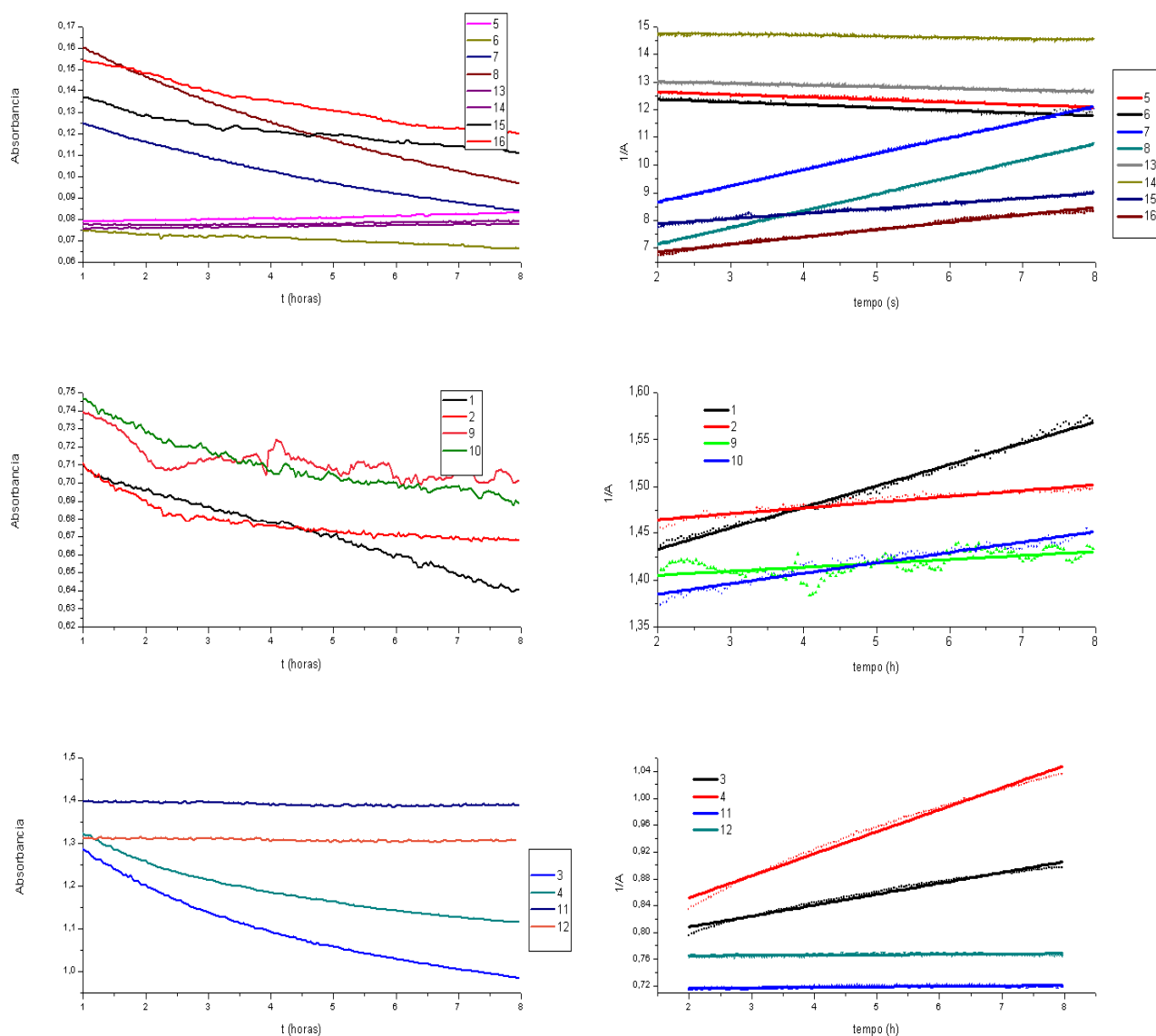


Figura 19 Linearização das curvas de modificação cinética de PVP-AgNP, curvas 3, 4, 11 e 12 correspondem a NP de 25 nm numa concentração de 10 mg L^{-1} . Curvas 1, 2, 9 e 10 correspondem a NP de 75 nm numa concentração de 10 mg L^{-1} . Curvas 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15 e 16 correspondem a NP de 25 nm e NP de 75 nm numa concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$

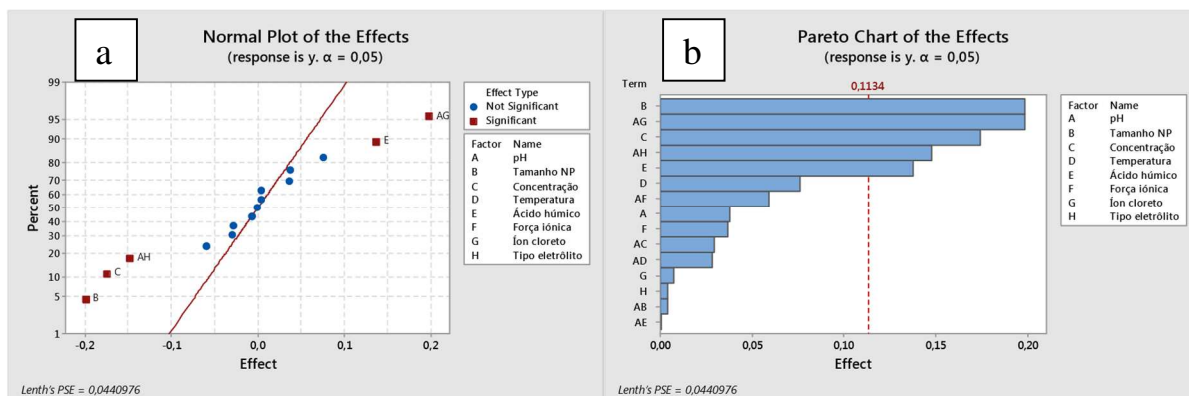


Figura 20 Determinação dos efeitos significativos de diferentes variáveis sobre a agregação de AgNP em solução; (a) gráfico normal dos efeitos; (b) gráfico de Pareto.

O efeito estabilizador do ácido húmico está de acordo com os resultados reportados em outros estudos (Baalousha et al., 2013; Grillo et al., 2015). Também era esperado o efeito da interação pH com o íon cloreto já que o equilíbrio para a formação de cloreto de prata é função do pH. O efeito do tamanho e da concentração pode ser explicado por meio da teoria cinético-molecular na qual quanto maior número de colisões, maior a chance das partículas se juntarem e de se agregar. Já o efeito do pH com o tipo de eletrólito (Na^+ ou Ca^{2+}) pode ser relacionado com o fato da formação de complexos ácido húmico-cálcio ser dependente do pH do meio (Majedi et al., 2014; Wongravee et al., 2013).

Para mostrar o efeito da matéria orgânica sobre a agregação das AgNP, foram feitas microscopias de 6 soluções diferentes, correspondentes a microscopias dos dois tipos de PVP-AgNP (25 e 75 nm) em meios diferentes: em água ultra pura (Milli-Q), num meio modificado da matriz (pH: 5,4; temperatura: 30 °C; força iônica: 100 mM com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e 10 mg L⁻¹ de íon cloreto); e no meio que apresentou a menor modificação (pH: 5,4; temperatura: 30 °C; 30 mg L⁻¹ de ácido húmico; força iônica: 100 mM com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Estes foram as condições que correspondem aos extremos no valor do coeficiente angular entre os 16 experimentos. As soluções foram preparadas numa concentração maior (1 mg mL⁻¹) que nos experimentos multivariáveis (1 e 10 mg L⁻¹) para poder realizar as microscopias por FESEM.

Nas Figura 21 (a) e (b) são mostradas as micrografias das soluções de AgNP 25 nm e 75 nm adquiridas no mercado sem nenhum tratamento dispersas em água ultrapura. As Figura 21 (c) e (d) correspondem à solução cuja composição provocou as maiores modificações; observa-se claramente a formação de agregados para os 2 tamanhos de nanopartículas. As Figura 21 (e) e (f) correspondem às soluções nas quais foram observadas as menores variações

(menor coeficiente angular), é possível observar que as nanopartículas estão separadas por um material que não é observado nas outras micrografias. É possível dizer que este material é o ácido húmico que impede que as nanopartículas se juntem e agreguem.

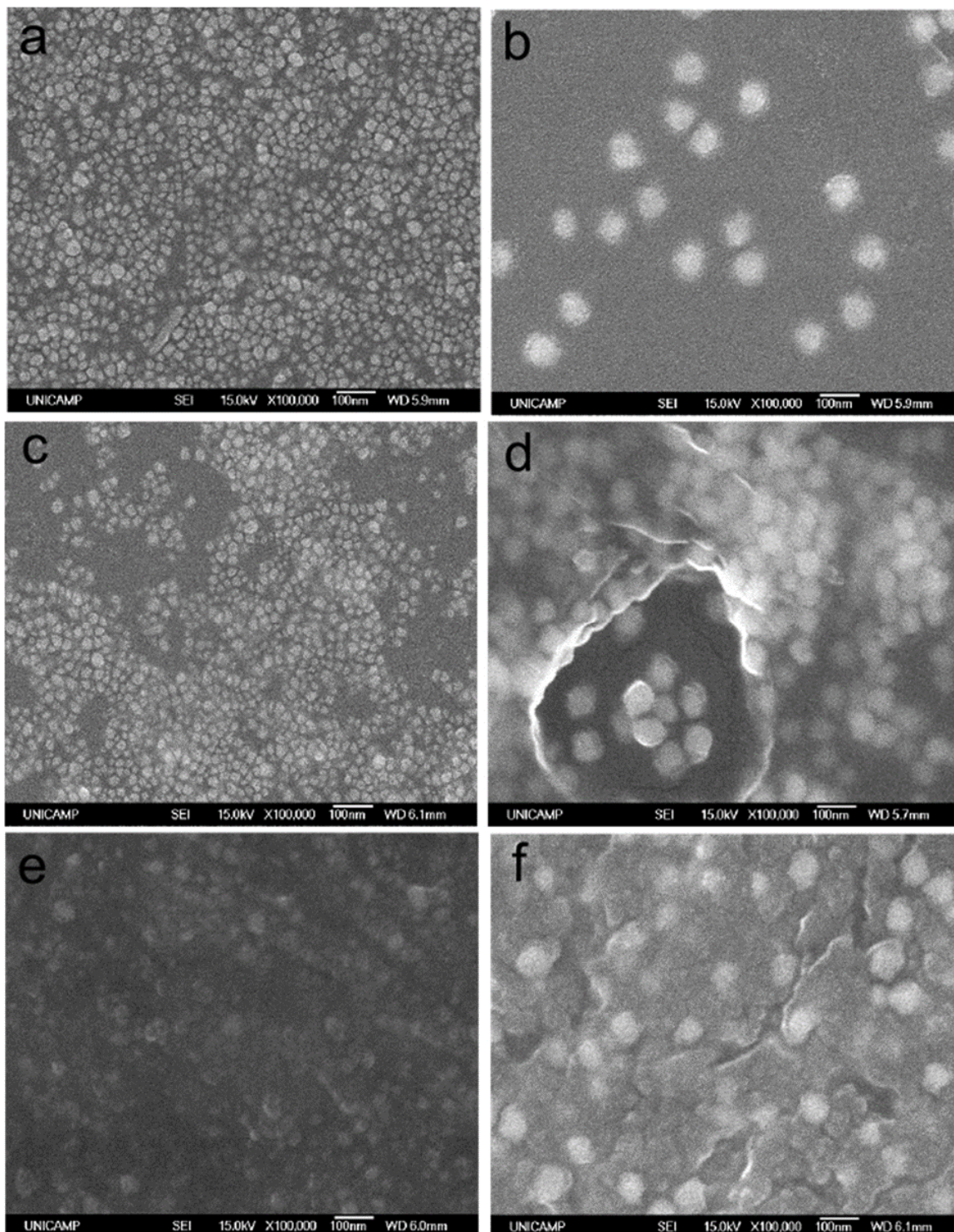


Figura 21 Microscopias FESEM de soluções de PVP-AgNP. a) PVP-AgNP de 25 nm em água ultrapura, b) PVP-AgNP de 75 nm em água ultrapura, c) PVP-AgNP de 25 nm num meio modificado, d) PVP-AgNP de 75 nm num meio modificador, e) PVP-AgNP de 25 nm num meio com ácido húmico, f) PVP-AgNP de 75 nm num meio com ácido húmico.

4.5. Estudos por ICP-MS.

Depois dos experimentos de lixiviação de PVP-AgNP, a coluna foi dividida em seis partes de igual comprimento como mostrado na Figura 22. A coluna de vidro foi girada de cima para baixo, e, pela força da gravidade e com a ajuda de uma guia, o solo descia naturalmente e rapidamente sem formação de canais preferencias. A cada 5 cm era cortada uma fatia que foi homogeneizada e secada a 105°C por 24 horas. Foi feita uma digestão em triplicata de cada uma destas partes. Foram realizadas determinações de prata para cada tamanho de nanopartículas e tipo de solo, no total 12 amostras. Na Figura 23 está representada a quantidade de prata retida no solo, em miligramas por quilograma de solo seco. Observa-se que NP de 25 nm no solo RQo ficaram mais retidas nos extremos da coluna; já as NP de 75 nm no solo LV ficaram mais retidas na parte central da coluna (10-15 cm). As NP de 75 nm no solo RQo e as de 25 nm no solo LV foram retidas de uma forma mais homogênea ao longo da coluna.

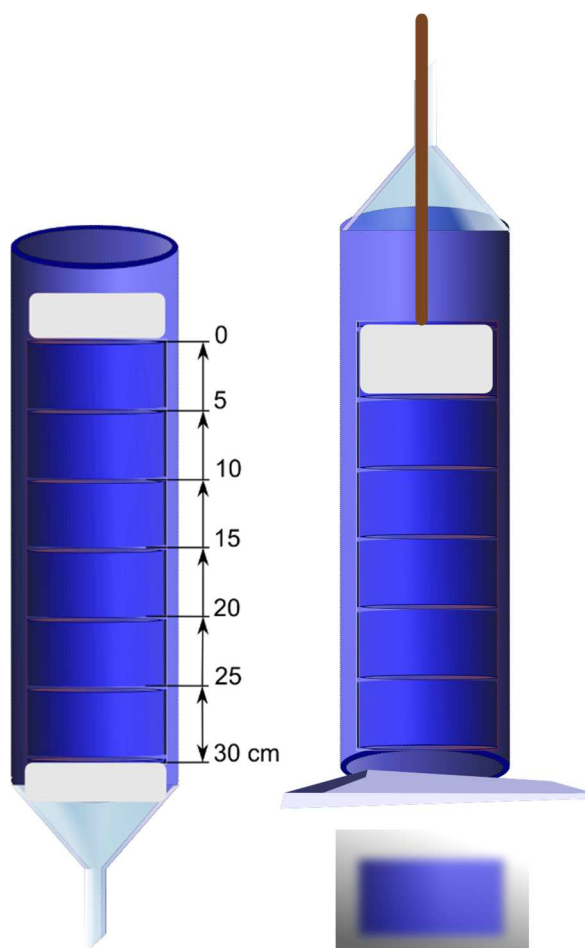


Figura 22 Esquema mostrando as 6 frações de solo para posterior determinação de prata total em solo e representação da forma de divisão da coluna de solo. As colunas de solo foram divididas depois da percolação de PVP-AgNP de 25 nm e 75 nm.

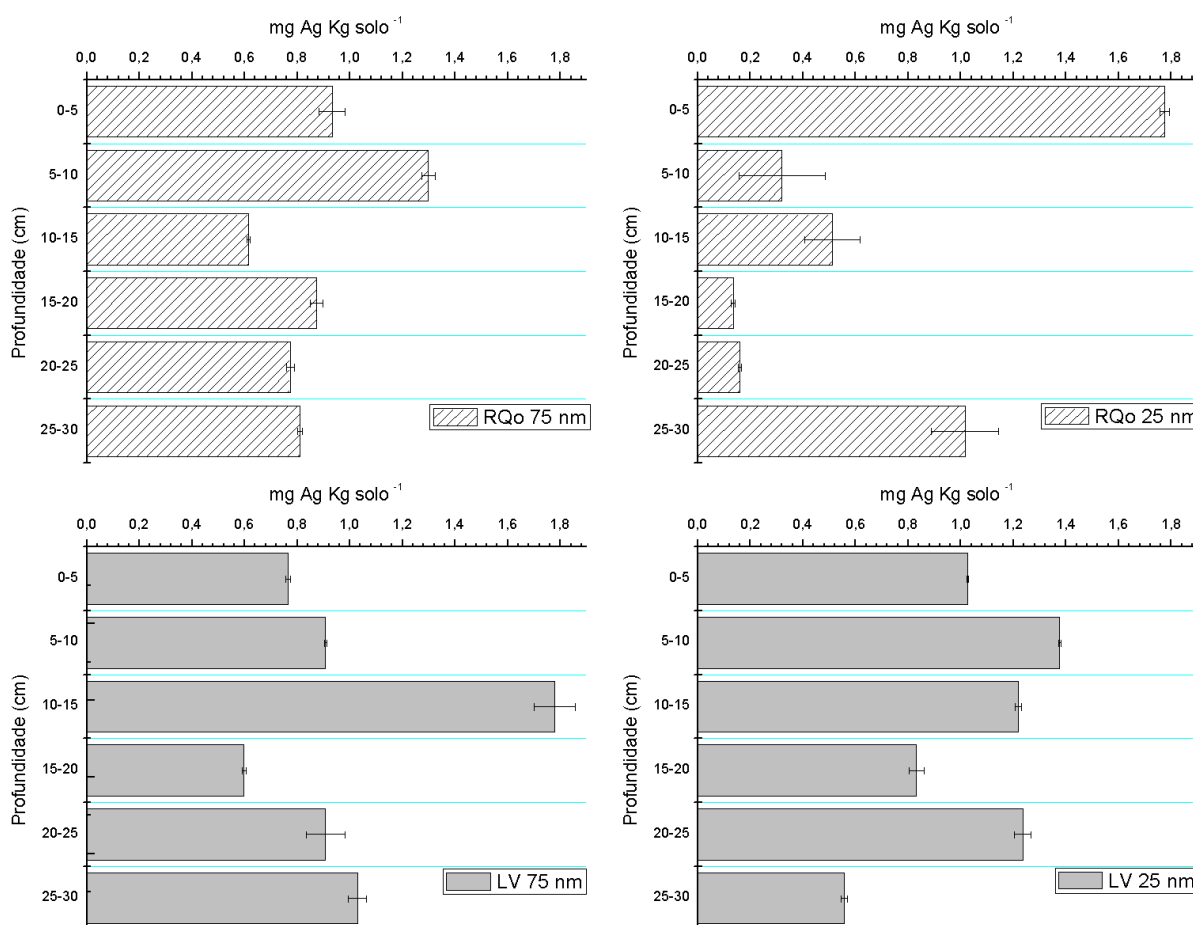


Figura 23 Concentração da prata em função da profundidade ao longo da coluna do solo, para os solos RQo e LV e para os dois tamanhos, 25 e 75 nm de AgNP.

A comparação da prata total retida no solo da coluna com a quantidade de prata que foi lixiviado é apresentada na Figura 24. As nanopartículas de 75 nm foram as que mais foram retidas ao passar pela coluna de solo RQo com um $9,87\% \pm 0,07\%$; os outros experimentos mostraram uma retenção similar entre 6,7% e 7,3%.

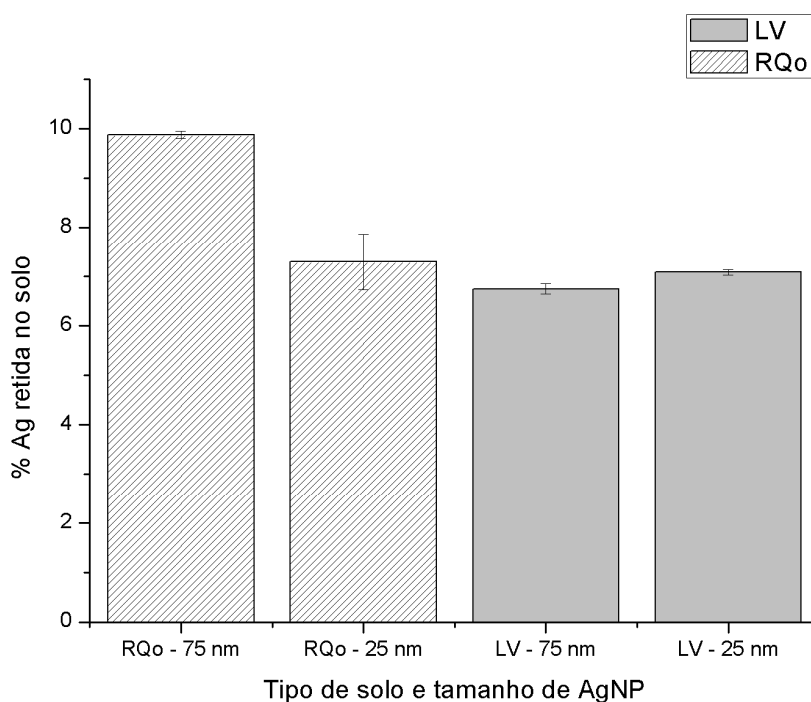


Figura 24 Porcentagem de prata retida durante os experimentos de lixiviação.

Na Figura 25 são comparadas as curvas de ruptura obtidas por espectroscopia UV-Vis através da comparação de alturas da banda de plasmon e as curvas obtidas através da digestão de porções do eluato de PVP-AgNP e posterior leitura de prata total por ICP-MS. No caso da análise por espectroscopia UV-Vis, C_0 corresponde à altura da banda de plasmon (ou máximo de absorbância) da solução de PVP-AgNP de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ percolada pela coluna, C é a absorbância máxima na banda de plasmon ao longo do tempo. Foi então feita a comparação mais simples, fazendo com que a relação de alturas de bandas correspondesse à relação de concentrações C/C_0 . Esta é uma forma rápida e simples de obter a curva de ruptura, sendo que a leitura é feita automaticamente no sistema on-line (Figura 3).

Para a determinação de prata por espectroscopia de massas é necessária uma preparação da amostra conforme item 4.7. A obtenção de amostras, sua centrifugação, digestão e leitura por ICP-MS é um processo mais lento, mas é necessário para obter informações sobre a quantidade de AgNP que é retida no solo. O método proposto apresenta um limite de detecção (LD) de $0,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($\text{LD} = x_0 + 3S_0$ com $n_{\text{brancos}} = 20$) e um limite de quantificação (LQ) de $0,09 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($\text{LQ} = x_0 + 10S_0$ com $n_{\text{brancos}} = 20$), a correlação da curva de quantificação utilizada é linear e pode ser expressada como $\text{Intensidade} = 16709 \times \text{Concentração Ag}$, o método é assim adequado para a determinação de baixas concentrações de prata, tais como foram encontradas nas colunas de solo depois do experimento de lixiviação.

Na Figura 25 é possível notar a correspondência que existe entre as curvas de ruptura obtidas pela medida do plasmon e das curvas obtidas por leitura de prata total em amostras de eluato selecionadas. As leituras por ICP-MS mostram diferenças apreciáveis no caso de nanopartículas transportadas no solo argiloso (Figura 25 - LV 75 nm), nessa e em outras curvas de ruptura (Figura 12) aparece um pico na região próxima a um volume de poro de 1. A presença deste tipo de leituras numa relação $C/C_0 > 1$ são difíceis de explicar mas podem existir. Entretanto, como as curvas de ruptura por ICP-MS não apresentam este pico, pode ser inferido que o que se tem no caso das curvas por UV-Vis deve ser decorrente de um problema de linha base. Este problema poderia ser corrigido fazendo uma relação de áreas, e não de alturas da banda de plasmon, e utilizando ferramentas quimiométricas. Fazendo relações entre áreas faz com que em algumas curvas de ruptura o pico com $C/C_0 > 1$ desapareça, mas em outras não. Como o método não está sendo aplicável a todas as curvas, resultados deste tratamento não são mostrados neste documento.

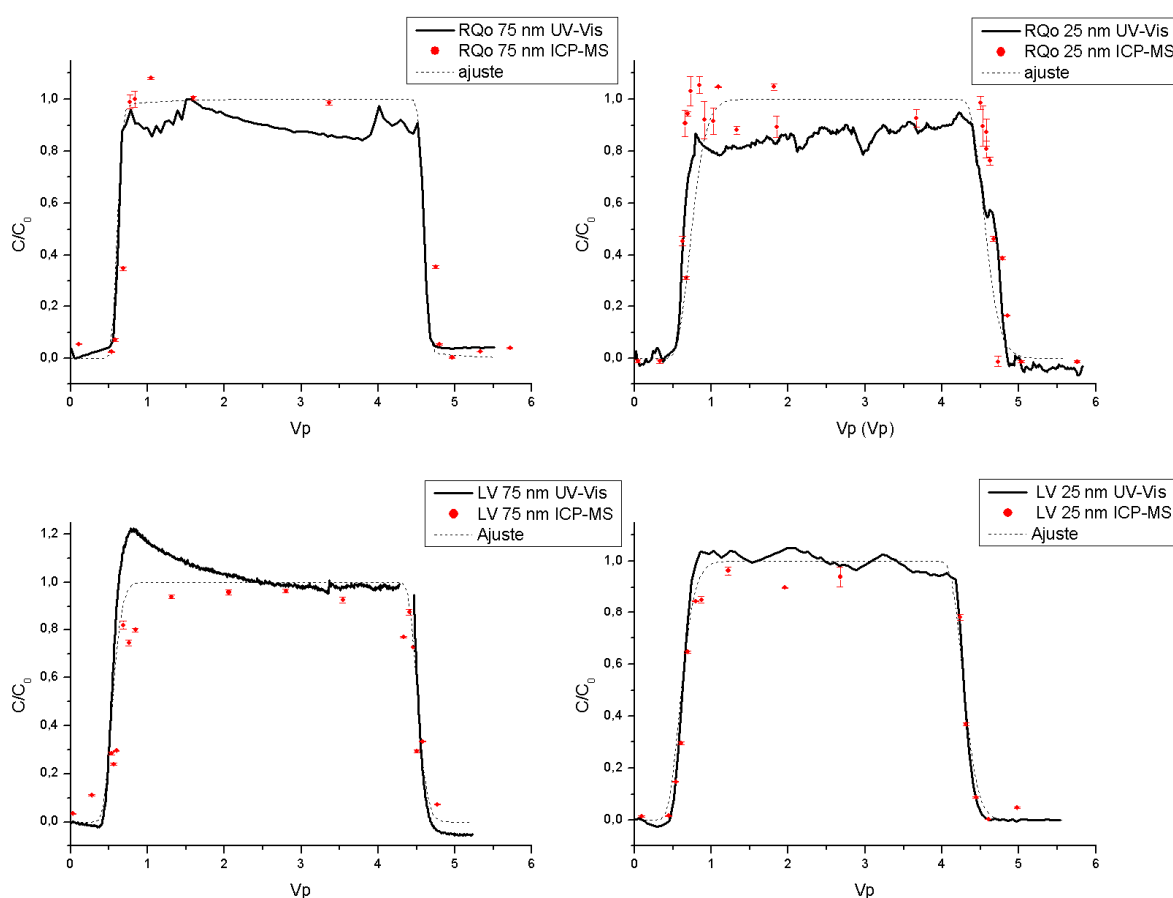


Figura 25 Comparação entre as curvas de ruptura obtidas por meio de espectroscopia UV-Vis e ICP-MS.

O modelo utilizado para calcular parâmetros de transporte representa os dados experimentais da curva sem poder modelar os pontos que possuem uma relação $C/Co > 1$ como mostrado na Figura 25. Isto indica que as diferenças entre o cálculo de parâmetros de transporte com curvas de ruptura obtidas por UV-Vis e ICP-MS são poucas. Levando em conta estes resultados, a análise por UV-Vis é preferível já que tem a vantagem de ser mais econômica, simples e rápida. Isto é importante devido a que na área ambiental o número de amostras tende a ser muito grande em razão da variabilidade espacial. O espectrofotômetro UV-Vis é um equipamento mais simples e disponível, e neste caso foi acoplado facilmente à coluna de solo, permitindo obter um método de leitura *online*.

A partir do espectro de absorção das nanopartículas pode se obter informação adicional ao monitorar a banda de plasmon. Se esta apresentar mudanças ao longo do tempo ou se a superfície de resposta mostrar outros sinais em outros comprimentos de onda, poderia se afirmar que houve algum tipo de modificação como agregação ou decomposição.

As amostras obtidas da eluição das nanopartículas pela coluna foram centrifugadas (conforme item 3.7) com a finalidade de separar PVP-AgNP na fase sólida, e espécies solúveis na fase aquosa (prata livre), tais como ions Ag^+ , ou AgNP de tamanhos menores. A Figura 26 mostra as curvas de ruptura obtidas a partir da quantificação de prata total (Ag_T) e as curvas obtidas ao partir da análise da prata livre em solução (Ag_{livre}) logo após da separação por centrifugação. A prata considerada em forma de NP ou agregado é a diferença entre prata total e prata livre ($AgNP = Ag_T - Ag_{livre}$).

Na Figura 26 observa-se que a prata livre corresponde a aproximadamente 70% da prata total num volume de poro de um (1), porcentagem que vem se reduzindo até ser aproximadamente 0 % ao passar 5 volumes de poro pela coluna. Estes resultados não estão conformes com a informação obtidas pelas leituras da banda de plasmon. É esperado que a prata que não sedimenta por centrifugação corresponda à espécies de prata que não apresentam fenômeno SPR, ou seja que não estão como NP. Se até 80% da prata presente não fosse NP, o espectro de absorção no UV-Vis só apareceria depois de um volume de poro e o máximo de absorbância na banda SPR em função do tempo apresentaria um comportamento similar ao da linha pontuada na Figura 26. Entretanto, como mostrado na Figura 27, a banda de plasmon permanece pouco alterada ao longo do experimento de eluição. Tampouco aparecem outros sinais aparte da banda de plasmon na região analisada (200-1100 nm), o que indica que as

nanopartículas permanecem inalteradas ao longo do seu percurso pela coluna. As diferenças encontradas podem ser devidas ao processo de centrifugação: a aceleração centrífuga a 10000 rpm na centrífuga Bio-Spin-R utilizada neste trabalho é de aproximadamente 11000 g (Sussulini et al., 2007), enquanto que a aceleração centrífuga que exerce uma ultracentrífuga a 10000 rpm é de cerca de 100000 g. Logo para a separação completa das nanopartículas em menos de uma hora, que é o tempo necessário para alcançar uma boa quantidade de amostras num experimento de eluição (15 pontos de amostragem) seria necessária utilizar uma ultracentrifugação (Liu et al., 2012).

Como prova de que as nanopartículas não conseguiram ser separadas por centrifugação simples, se tem fotografias do sobrenadante mostrando a cor característico das AgNP e seus espectros que confirmam que a cor é devida às NP e não a interferentes (Figura 28).

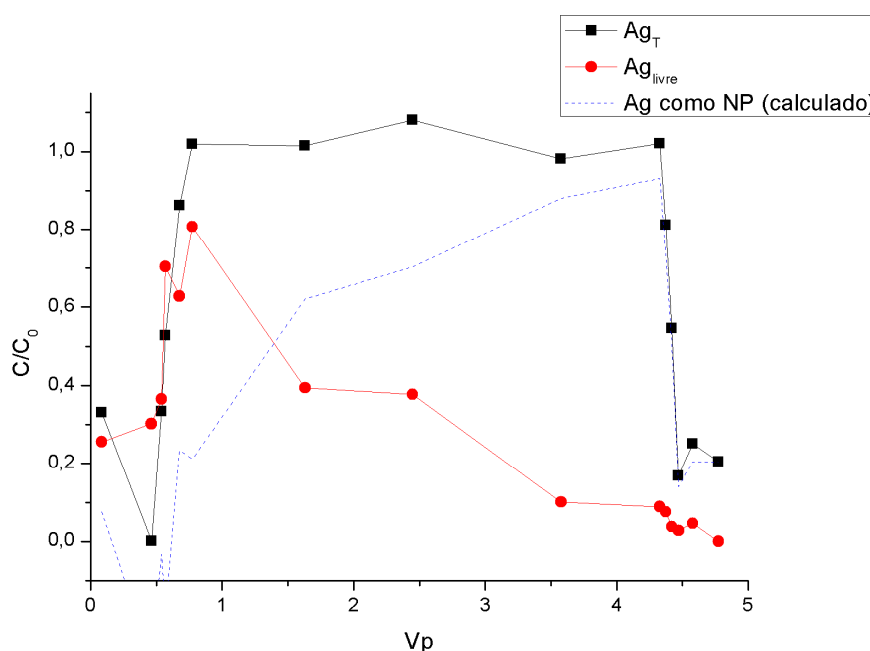


Figura 26 Curva de ruptura obtida fazendo quantificação de prata total (Ag_T) e curva de ruptura obtida fazendo a análise da prata livre em solução (Ag_{livre}) logo após da separação por centrifugação. A prata considerada em forma de NP ou agregado é a diferença entre prata total e prata livre ($Ag_{NP} = Ag_T - Ag_{livre}$)

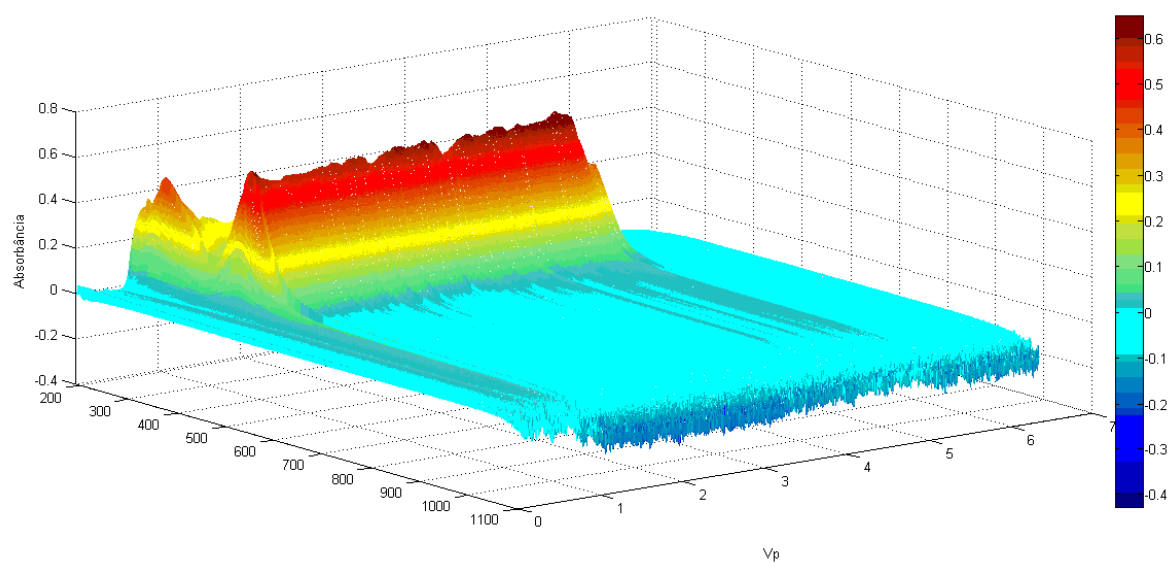


Figura 27 espectro de absorção das nanopartículas ao longo do tempo num experimento de eluição de NP com curvas de ruptura amostradas na Figura 26.

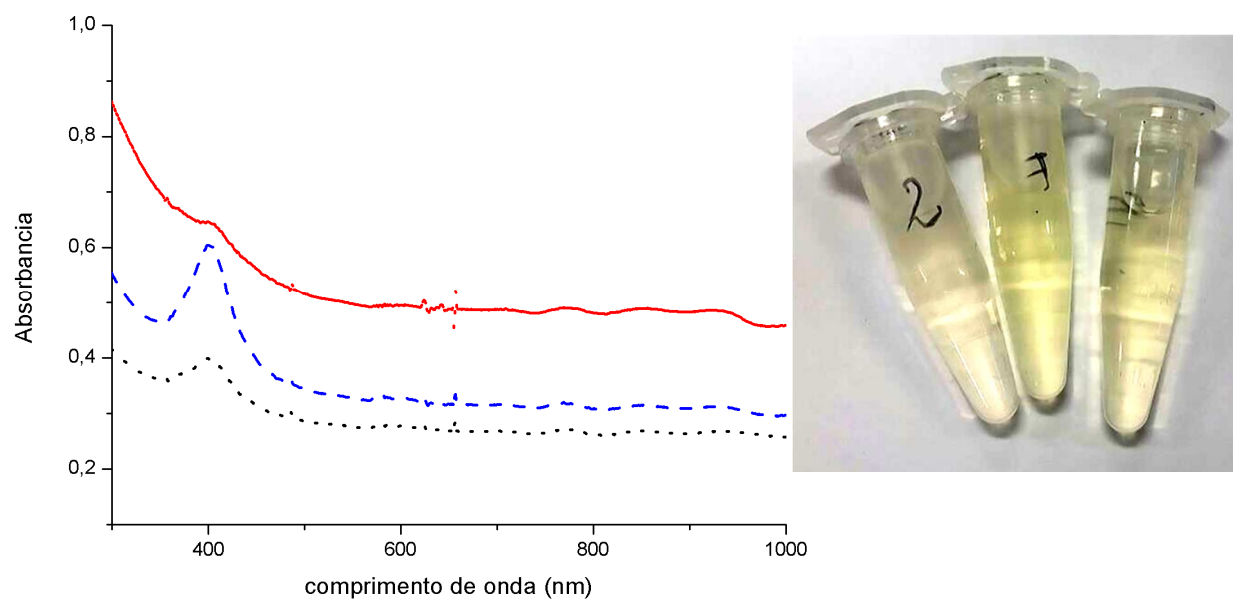


Figura 28 Espectros de absorção no UV-Vis mostrando a existência de banda SPR em soluções de sobrenadante logo após de centrifugação e a fotografia das soluções mostrando a cor.

CONCLUSÕES

- Ao trabalhar em condições de não equilíbrio numa coluna de solo foi possível tornar as condições experimentais mais realistas quando comparadas com as condições de equilíbrio dos experimentos em batelada.
- O desenho da coluna foi melhorado comparado com outros trabalhos recentes de mobilidade de AgNP em solos assegurando que se está trabalhando nas condições de fluxo unidimensional requerida pelo modelo de transporte utilizado. O desenho da coluna está de acordo com as considerações dos órgãos internacionais como USEPA (United States Environmental Protection Agency) ou OCDE (Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico) para estudos de lixiviação.
- Foi possível realizar a detecção do traçador brometo no modo online num sistema de injeção em fluxo acoplado a uma coluna de solo, fazendo com que os experimentos demorem menos tempo, permitindo as análises de um maior número de amostras e com menor custo devido à instrumentação requerida.
- Das curvas de ruptura do traçador brometo se conclui que este não se comporta como traçador conservativo nos dois solos estudados.
- Ao comparar os resultados do brometo com os das nanopartículas é possível afirmar que estas se comportam como traçador conservativo. Isto significa que as PVP-AgNP não tem interações fortes com a matriz do solo e possuem uma alta mobilidade representando um problema ambiental posto que estas podem alcançar o nível freático do solo.
- Curvas de ruptura obtidas pelo monitoramento da banda de plasmon são mais rápidas de obter e evitam etapas de preparação de amostra como a digestão de nanopartículas requerida para a análise de prata por técnicas como ICP-MS.
- Por meio de um planejamento experimental foi possível explicar quais fatores controlam a modificação destas nanopartículas em solução aquosa. Os fatores de maior efeito foram o tamanho das nanopartículas e o efeito dependente entre pH e o íon cloreto.
- As curvas de ruptura obtidas por espectroscopia UV-vis têm similitude com as obtidas pela leitura de prata total por ICP-MS; nestas últimas são corrigidos problemas de linha base observados pela análise da banda de plasmon.

BIBLIOGRAFÍA.

- Alcântara, M. A. K., Camargo, O. A., 2001, Fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão para o crômio (III) em solos muito intemperizados, influenciados pelo pH, textura e matéria orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [en línea] 2001, 25 (Sin mes) : [Fecha de consulta: 16 de junio de 2015] Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218347023>> ISSN 0100-0683
- Auffan, M., J. Rose, M. R. Wiesner, and J.-Y. Bottero, 2009, Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro: *Environmental Pollution*, v. 157, p. 1127-1133.
- Baalousha, M., Y. Nur, I. Römer, M. Tejamaya, and J. R. Lead, 2013, Effect of monovalent and divalent cations, anions and fulvic acid on aggregation of citrate-coated silver nanoparticles: *Science of The Total Environment*, v. 454–455, p. 119-131.
- Barry, D. A., 2009, Effect of nonuniform boundary conditions on steady flow in saturated homogeneous cylindrical soil columns: *Advances in Water Resources*, v. 32, p. 522-531.
- Beer, C., R. Foldbjerg, Y. Hayashi, D. S. Sutherland, and H. Autrup, 2012, Toxicity of silver nanoparticles—Nanoparticle or silver ion?: *Toxicology Letters*, v. 208, p. 286-292.
- Boulding, J. S. G. a. J. R., 2003, *Soil and Ground Water Tracers, Practical Handbook of Soil, Vadose Zone, and Ground-Water Contamination*, CRC Press.
- Bystrzejewska-Piotrowska, G., J. Golimowski, and P. L. Urban, 2009, Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management: *Waste Management*, v. 29, p. 2587-2595.
- Camargo, O.A. et al., 2009. *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas, SP: Instituto Agronômico de Campinas, Boletim técnico 106, Edição revista e atualizada. 77p.
- Chhatre, A., P. Solasa, S. Sakle, R. Thaokar, and A. Mehra, 2012, Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 404, p. 83-92.
- Cornelis, G., L. Pang, C. Doolette, J. K. Kirby, and M. J. McLaughlin, 2013, Transport of silver nanoparticles in saturated columns of natural soils: *Science of The Total Environment*, v. 463–464, p. 120-130.
- Cuenya, B. R., 2010, Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects: *Thin Solid Films*, v. 518, p. 3127-3150.
- Fabrega, J., S. N. Luoma, C. R. Tyler, T. S. Galloway, and J. R. Lead, 2011, Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment: *Environment International*, v. 37, p. 517-531.
- Fontes, M. P. F., and L. R. F. Alleoni, 2006, Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils: *Scientia Agricola*, v. 63, p. 589-608.
- Gao, G., B. Fu, H. Zhan, and Y. Ma, 2013, Contaminant transport in soil with depth-dependent reaction coefficients and time-dependent boundary conditions: *Water Research*, v. 47, p. 2507-2522.
- García-Sinovas, D., Álvarez-Benedí, J., Bolado, S. y Marinero, P. (2005) Predicción de perfiles de concentración a partir de coeficientes de transporte obtenidos de curvas de ruptura, *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo Vol. VII*. F.J. Samper Calvete y A. Paz González (http://www.zonanosaturada.com/publics/ZNS05/area_2/01.pdf)
- Goldberg, S., and N. J. Kabengi, 2010, Bromide Adsorption by Reference Minerals and Soils: *Vadose Zone Journal*, v. 9, p. 780-786.

- Grillo, R., A. H. Rosa, and L. F. Fraceto, 2015, Engineered nanoparticles and organic matter: A review of the state-of-the-art: *Chemosphere*, v. 119, p. 608-619.
- Gwinn, M. R., and B. Sokull-Klüttgen, 2012, Chapter 6 - Regulation and Legislation, *in* B. Fadeel, A. Pietroiusti, and A. A. Shvedova, eds., *Adverse Effects of Engineered Nanomaterials*: Boston, Academic Press, p. 97-117.
- Hadrup, N., and H. R. Lam, 2014, Oral toxicity of silver ions, silver nanoparticles and colloidal silver – A review: *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 68, p. 1-7.
- Joško, I., and P. Oleszczuk, 2013, Influence of soil type and environmental conditions on ZnO, TiO₂ and Ni nanoparticles phytotoxicity: *Chemosphere*, v. 92, p. 91-99.
- Ju-Nam, Y., and J. R. Lead, 2008, Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications: *Science of The Total Environment*, v. 400, p. 396-414.
- Köhne, J. M., S. Köhne, and J. Šimůnek, 2009, A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 104, p. 4-35.
- Lee, W.-M., J. I. Kwak, and Y.-J. An, 2012, Effect of silver nanoparticles in crop plants *Phaseolus radiatus* and *Sorghum bicolor*: Media effect on phytotoxicity: *Chemosphere*, v. 86, p. 491-499.
- Levard, C., S. Mitra, T. Yang, A. D. Jew, A. R. Badireddy, G. V. Lowry, and G. E. Brown, 2013, Effect of Chloride on the Dissolution Rate of Silver Nanoparticles and Toxicity to *E. coli*: *Environmental Science & Technology*, v. 47, p. 5738-5745.
- Levy, B. S., and R. M. Chambers, 1987, Bromide as a conservative tracer for soil-water studies: *Hydrological Processes*, v. 1, p. 385-389.
- Lewis, J., and J. Sjöström, 2010, Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments: *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 115, p. 1-13.
- Liang, A., Q. Liu, G. Wen, and Z. Jiang, 2012, The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 37, p. 32-47.
- Liu, J.-f., S.-j. Yu, Y.-g. Yin, and J.-b. Chao, 2012, Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles: *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 33, p. 95-106.
- Lowry, G. V., K. B. Gregory, S. C. Apte, and J. R. Lead, 2012, Transformations of Nanomaterials in the Environment: *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 6893-6899.
- MacCuspie, R. I., K. Rogers, M. Patra, Z. Suo, A. J. Allen, M. N. Martin, and V. A. Hackley, 2011, Challenges for physical characterization of silver nanoparticles under pristine and environmentally relevant conditions: *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, p. 1212-1226.
- Majedi, S. M., B. C. Kelly, and H. K. Lee, 2014, Role of combinatorial environmental factors in the behavior and fate of ZnO nanoparticles in aqueous systems: A multiparametric analysis: *Journal of Hazardous Materials*, v. 264, p. 370-379.
- Maneewattanapinyo, P., W. Banlunara, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, and T. Kaewamatawong, 2011, An Evaluation of Acute Toxicity of Colloidal Silver Nanoparticles: *Journal of Veterinary Medical Science*, v. 73, p. 1417-1423.
- Martinus Th. van, G., and J. L. Feike, 2001, *Solute Transport, Soil Physics Companion*, CRC Press, p. 189-248.
- Miretzky, P., C. Muñoz, and A. Carrillo-Chávez, 2006, Experimental Zn(II) retention in a sandy loam soil by very small columns: *Chemosphere*, v. 65, p. 2082-2089.

- Mon, J., M. Flury, and J. B. Harsh, 2006, Sorption of four triarylmethane dyes in a sandy soil determined by batch and column experiments: *Geoderma*, v. 133, p. 217-224.
- Mousavi Nezhad, M., A. A. Javadi, and M. Rezaia, 2011, Modeling of contaminant transport in soils considering the effects of micro- and macro-heterogeneity: *Journal of Hydrology*, v. 404, p. 332-338.
- Nowack, B., 2009, The behavior and effects of nanoparticles in the environment: *Environmental Pollution*, v. 157, p. 1063-1064.
- Nowack, B., and T. D. Bucheli, 2007, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment: *Environmental Pollution*, v. 150, p. 5-22.
- OECD, Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Publishing.
- OECD, 2000, Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Publishing.
- OECD, 2004, Test No. 312: Leaching in Soil Columns, OECD Publishing.
- Oliviera, I. B., A. H. Demond, and A. Salehzadeh, 1996, Packing of Sands for the Production of Homogeneous Porous Media: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 60, p. 49-53.
- Pradeep, T., and Anshup, 2009, Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review: *Thin Solid Films*, v. 517, p. 6441-6478.
- Prathna, T. C., N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, 2011, Studies on aggregation behaviour of silver nanoparticles in aqueous matrices: Effect of surface functionalization and matrix composition: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 390, p. 216-224.
- Project on Emerging Nanotechnologies (2013). Consumer Products Inventory. Retrieved [03/12/13], from <http://www.nanotechproject.org/cpi>
- Ritter, A., F. Hupet, R. Muñoz-Carpena, S. Lambot, and M. Vanclooster, 2003, Using inverse methods for estimating soil hydraulic properties from field data as an alternative to direct methods: *Agricultural Water Management*, v. 59, p. 77-96.
- Sagee, O., I. Dror, and B. Berkowitz, 2012, Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil: *Chemosphere*, v. 88, p. 670-675.
- Santos, H.G. dos et al., 2013. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília, DF: Embrapa, 3a Edição Revisada e Ampliada. 353 p.
- SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), Nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance, 11 June 2014.
- Selim, H. M., and M. C. Amacher, 1997, Reactivity and transport of heavy metals on soils, CRC Press, Inc.
- Sharma, V. K., K. M. Siskova, R. Zboril, and J. L. Gardea-Torresdey, 2014, Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: Fate, stability and toxicity: *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 204, p. 15-34.
- Silva, L. L. d., C. L. Donnici, J. D. Ayala, C. H. d. Freitas, R. M. Moreira, and A. M. F. Pinto, 2009, Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos: *Química Nova*, v. 32, p. 1576-1585.
- Silva, T., L. R. Pokhrel, B. Dubey, T. M. Tolaymat, K. J. Maier, and X. Liu, 2014, Particle size, surface charge and concentration dependent ecotoxicity of three organo-coated silver nanoparticles: Comparison between general linear model-predicted and observed toxicity: *Science of The Total Environment*, v. 468–469, p. 968-976.
- Singha, D., N. Barman, and K. Sahu, 2014, A facile synthesis of high optical quality silver nanoparticles by ascorbic acid reduction in reverse micelles at room temperature: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 413, p. 37-42.

- Sussulini, A., J. S. Garcia, M. F. Mesko, D. P. Moraes, É. M. M. Flores, C. A. Pérez, and M. A. Z. Arruda, 2007, Evaluation of soybean seed protein extraction focusing on metalloprotein analysis: *Microchimica Acta*, v. 158, p. 173-180.
- Tabbaral, M. A., and M. M. El Jamal, 2012, A KINETIC STUDY OF THE DISCOLORATION OF METHYLENE BLUE: *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 47, p. 275-282.
- Tolaymat, T. M., A. M. El Badawy, A. Genaidy, K. G. Scheckel, T. P. Luxton, and M. Suidan, 2010, An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers: *Science of The Total Environment*, v. 408, p. 999-1006.
- Toride, N., F. J. Leij, and M. Th. van Genuchten (1995) The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0, Research Report No. 137, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA, 1995
- Uraisin, K., D. Nacapricha, S. Lapanantnoppakhun, K. Grudpan, and S. Motomizu, 2005, Determination of trace amounts of bromide by flow injection/stopped-flow detection technique using kinetic-spectrophotometric method: *Talanta*, v. 68, p. 274-280.
- Uraisin, K., T. Takayanagi, M. Oshima, D. Nacapricha, and S. Motomizu, 2006, Kinetic-spectrophotometric method for the determination of trace amounts of bromide in seawater: *Talanta*, v. 68, p. 951-956.
- USDA, 1993. Soil Survey Division Staff. Soil Survey Manual. Soil Conservation Service. Washington, DC: U.S. Department of Agriculture. Handbook 18, 2a Edition. 437 p.
- USEPA, Posted: Jun 11, 2009, Fate, Transport and Transformation Test Guidelines: OPPTS 835.1240 Leaching Studies [EPA 712-C-08-010], in P. a. T. S. O. Office of Prevention, United States Environmental Protection Agency,, ed.
- Van Genuchten, M. Th. (1981) Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments, Research Report No. 119, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
- Van Genuchten, M. Th., Šimůnek, J., Leij, F. L., Toride, N. and Šejna, M. (2012). STANMOD: Model use, calibration and validation, special issue Standard/Engineering Procedures for Model Calibration and Validation, *Transactions of the ASABE*, 5(4), 1353-1366
- Van Genuchten, M. Th., Šimůnek, J., Leij, F. L., (2001). *Solute Transport Soil Physics Companion* (pp. 189-248): CRC Press.
- Walker, F., 1971, Experimental Argyria: A Model For Basement Membrane Studies: *British Journal of Experimental Pathology*, v. 52, p. 589-593.
- Wang, J., J. D. Gerlach, N. Savage, and G. P. Cobb, 2013, Necessity and approach to integrated nanomaterial legislation and governance: *Science of The Total Environment*, v. 442, p. 56-62.
- Wongravee, K., T. Parnklang, P. Pienpinijtham, C. Lertvachirapaiboon, Y. Ozaki, C. Thammacharoen, and S. Ekgasit, 2013, Chemometric analysis of spectroscopic data on shape evolution of silver nanoparticles induced by hydrogen peroxide: *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 4183-4189.
- Yanamala, N., V. E. Kagan, and A. A. Shvedova, Molecular modeling in structural nano-toxicology: Interactions of nano-particles with nano-machinery of cells: *Advanced Drug Delivery Reviews*.
- Yanamala, N., V. E. Kagan, and A. A. Shvedova, 2013, Molecular modeling in structural nano-toxicology: Interactions of nano-particles with nano-machinery of cells: *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 65, p. 2070-2077.

- Zaribafan, A., K. Haghbeen, M. Fazli, and A. Akhondali, 2014, Spectrophotometric Method for Hydrogen Peroxide Determination through Oxidation of Organic Dyes: *Environmental Studies of Persian Gulf*, v. 1, p. 93-101.
- Zhang, W., Y. Yao, K. Li, Y. Huang, and Y. Chen, 2011a, Influence of dissolved oxygen on aggregation kinetics of citrate-coated silver nanoparticles: *Environmental Pollution*, v. 159, p. 3757-3762.
- Zhang, W., Y. Yao, N. Sullivan, and Y. Chen, 2011b, Modeling the Primary Size Effects of Citrate-Coated Silver Nanoparticles on Their Ion Release Kinetics: *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 4422-4428.