

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



ROBERTO PINTO CUCINELLI NETO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO
DOMÍNIO DO TEMPO PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO (III) ORIUNDO
DA DEGRADAÇÃO DE PILHAS ALCALINAS**

Rio de Janeiro
2019

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química



ROBERTO PINTO CUCINELLI NETO

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO
DOMÍNIO DO TEMPO PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO (III) ORIUNDO
DA DEGRADAÇÃO DE PILHAS ALCALINAS**

Trabalho de conclusão do curso de Química do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a conclusão da graduação em Química.

Orientadoras: Fernanda Veronesi Marinho Pontes
Jéssica Frontino Paulino

Rio de Janeiro
2019

CIP - Catalogação na Publicação

N469a Neto, Roberto Pinto Cucinelli
Aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo para determinação de ferro (III) oriundo da degradação de pilhas alcalinas / Roberto Pinto Cucinelli Neto. -- Rio de Janeiro, 2019.
67 f.

Orientadora: Fernanda Veronesi Marinho Pontes.
Coorientadora: Jéssica Frontino Paulino.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Bacharel em Química, 2019.

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Solo. 3. Pilha. 4. Ferro. 5. Microcolunas. I. Pontes, Fernanda Veronesi Marinho, orient. II. Paulino, Jéssica Frontino, coorient. III. Título.

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO
DOMÍNIO DO TEMPO PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO (III) ORIUNDO DA
DEGRADAÇÃO DE PILHAS ALCALINAS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como requisito parcial à obtenção do
título de bacharel em Química.

Rio de Janeiro, 19 de Dezembro de 2019.



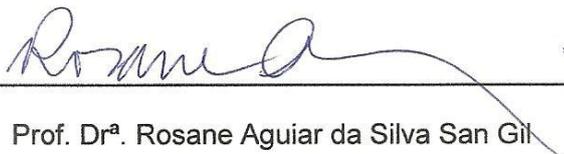
Prof. Dr^a. Fernanda Veronesi Marinho Pontes

Orientadora



Prof. Dr^a. Jéssica Frontino Paulino

Orientadora



Prof. Dr^a. Rosane Aguiar da Silva San Gil

Membro interno



Prof. Dr. Rodolfo Santos Barboza

Membro interno

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a minha família por todo esforço em minha formação acadêmica e como ser humano e pelo apoio sempre presente nos momentos felizes e também nos difíceis.

Um obrigado todo especial à minha chefe e orientadora Professora Maria Inês Bruno Tavares, sempre favorável a qualificação de seus alunos e funcionários, por me fornecer todo o tempo necessário nesta continuação da graduação em Química, agora pela modalidade Bacharel.

Ao colega de laboratório, Elton Jorge da Rocha Rodrigues, pelo incentivo durante as rotinas experimentais deste trabalho de conclusão.

Às Professoras Fernanda Veronesi e Jéssica Frontino por aceitarem o desafio de trabalhar com uma técnica pouco acessível e desenvolver um trabalho inédito que conecta duas áreas aparentemente distantes em um curto período disponível.

À técnica Jaqueline Veloso e ao Pesquisador e Doutor Manuel Castro Carneiro, do Centro de Tecnologia Mineral, pela análise de fluorescência de raios-x da terra vegetal.

Ao Professor e grande amigo Julio Carlos Afonso por fornecer o cloreto férrico hexahidratado para o preparo das curvas analíticas.

Ao Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas, pela análise termogravimétrica da terra vegetal.

Aos colegas do Laboratório de Integração em Tecnologia Analítica (Labitan) do Departamento de Química Analítica pelas amizades realizadas e conhecimentos trocados nas reuniões de grupo.

*“Pensar é o trabalho mais difícil que existe.
Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele.”*

Henry Ford.

NETO, Roberto Pinto Cucinelli. Aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo para determinação de ferro (III) oriundo da degradação de pilhas alcalinas. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

RESUMO

Como no Brasil são consumidas anualmente cerca de 900 milhões de pilhas alcalinas e baterias domésticas, surge a preocupação em relação ao descarte destes resíduos eletrônicos, pois em sua composição estão presentes metais como mercúrio, chumbo, cádmio, manganês, zinco, ferro, entre outros, que podem provocar danos irreversíveis ao meio ambiente, por contaminar o solo, a água e o ar, e colocar em risco a saúde humana. Neste trabalho, o potencial da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de baixo campo foi avaliado para o monitoramento da liberação de ferro a partir de pilhas alcalinas, através da quantificação do analito presente em microcolunas de solo e em meio aquoso e avaliar as alterações morfológicas causadas pelo aumento deste elemento no sistema em ambientes de lixiviação ácida. A liberação em meio aquoso apresentou um perfil não linear, com um aumento acentuado da concentração de ferro a partir de 72 h em função do avanço da corrosão no invólucro de aço-carbono, que alcançou um valor de 1257 mg.L^{-1} com 192 h de liberação. A contaminação em microcolunas mostrou uma interação preferencial do ferro com a fração de água mais disponível, presente nos macroporos, que promoveu uma migração da água para os mesoporos com apenas uma semana de liberação e a migração para os microporos a partir de sete semanas de contaminação. Assim como na lixiviação em meio aquoso ácido, também foi possível quantificar o ferro nas microcolunas a partir da extração com ácido e análise dos tempos de relaxação longitudinal dos sobrenadantes filtrados. O perfil de liberação mostrou um aumento acentuado até a quinta semana, seguido de uma redução na lixiviação, possivelmente em função da menor disponibilidade da água que tende a migrar para os microporos. A RMN mostrou grande potencial para avaliações qualitativas e quantitativas de solos contaminados de forma simples e rápida, através dos tempos de relaxação longitudinal e transversal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. RMN de baixo campo (à esquerda) e alto campo (à direita). Elaborado pelo autor...	16
Figura 2. Componentes do solo com médias gerais (UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2017)...	17
Figura 3. Morfologia simplificada de um solo (adaptado de UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2017).....	18
Figura 4. Compartimentos de uma pilha alcalina (adaptado de YÜKSELIR, 2017).....	19
Figura 5. Ilustração esquemática mostrando a separação em níveis de energia de acordo com os estados de spin perante um campo magnético aplicado. Fonte: Adaptado de BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (2007).....	20
Figura 6. Modelo de spin precessando em torno de um campo B_0 com uma frequência angular w . Fonte: Adaptado de BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (2007).....	22
Figura 7. Comportamento do vetor magnetização durante a relaxação (A) e o FID detectado pela bobina em função do tempo. Fonte: Adaptado de BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (2007).....	25
Figura 8. Small-Angle Flip-Flop. O intervalo τ_1 é o primeiro tempo de recuperação, τ_2 é o tempo de evolução para aquisição do eco, τ_3 é o tempo de pós-aquisição e τ_4 é o incremento de tempo durante a recuperação do vetor M_z . O número de pontos ou medidas de M_z é controlado por n e RD é o <i>recycle delay</i>	27
Figura 9. Curvas de relaxação longitudinal obtidas por SAFF e IR para a água destilada com os valores de T_1 . Elaborado pelo autor.....	27
Figura 10. Sequência de pulso de spin-eco. Fonte: Adaptado de CANET, D. (2005).....	28
Figura 11. Sequência de pulso de CPMG e a formação do trem de ecos. Fonte: Adaptado de CANET, D. (2005).....	29
Figura 12. Acima, a relação linear entre a concentração de espécies paramagnéticas e o tempo de relaxação dos hidrogênios da água em um sistema aquoso. Abaixo, a correlação entre os tempos de relaxação e a intensidade do sinal obtido por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (KOCK et al., 2018).....	30
Figura 13. RMN de bancada a ser utilizada neste trabalho.....	33
Figura 14. Espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Max.....	33
Figura 15. Analisador por termogravimetria TGA Q500.....	34
Figura 16. Pilha alcalina comercial utilizada sem o recobrimento plástico externo.....	34
Figura 17. Terra vegetal comercial utilizada nas microcolunas de solo.....	35
Figura 18. Quatro dos sete frascos preparados para liberação em meio aquoso tamponado...36	
Figura 19. Amostra de terra vegetal seca e peneirada.....	37
Figura 20. À esquerda, uma microcoluna contendo uma pilha alcalina, ao centro, a microcoluna branco com o tubo de vidro e à direita as 6 microcolunas e suas respectivas reservas, além do branco. O fio de <i>Nylon</i> foi empregado para auxiliar na remoção da pilha.....	38
Figura 21. Sobrenadante após 30 min de decantação.....	39
Figura 22. Análise termogravimétrica da terra vegetal.....	44

Figura 23. Curva de relaxação transversal obtida por CPMG para a microcoluna branco.....	45
Figura 24. Distribuição de tamanho de poros para microcoluna branco obtidas por CPMG.....	46
Figura 25. Sinais de relaxação longitudinal (superior) e transversal (inferior) para as soluções contendo diferentes teores de ferro (III).....	47
Figura 26. Evolução dos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) em função do aumento da concentração de ferro sob a forma de acetato de ferro (III) e o processo corrosivo.	48
Figura 27. Padrões de ferro (III) em tampão de acetato de sódio / ácido acético.....	49
Figura 28. Curva analítica para o Fe (III) em tampão acetato pH 5.....	50
Figura 29. Distribuição de domínios de relaxação das microcolunas de solo obtida pela Transformada Inversa de Laplace sobre as curvas de relaxação adquiridas por CPMG. Os gráficos tracejados representam a microcoluna branco.....	51
Figura 30. Curvas de relaxação longitudinal obtidas dos sobrenadantes extraídos das microcolunas em diferentes tempos de lixiviação.....	53
Figura 31. Redução do tempo de relaxação longitudinal em função do avanço da corrosão e da liberação de ferro no solo.....	53
Figura 32. Padrões de ferro (III) em solução de HCl 0,5 M.....	54
Figura 33. Curva analítica para o Fe(III) em HCl 0,5 M.....	55
Figura 34. Curvas de relaxação longitudinal obtidas por SAFF para as amostras originais, diluídas e diluídas e fortificadas.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Números quânticos de spin e abundância isotópica dos núcleos mais estudados....	20
Tabela 2. Variação dos núcleos excedentes de ^1H em função de B_0	23
Tabela 3. Parâmetros para a sequência CPMG.....	40
Tabela 4. Parâmetros para a sequência SAFF.....	40
Tabela 5. Composição inorgânica da terra vegetal obtida por FRX.....	43
Tabela 6. Relação entre a concentração de ferro (III) e o valor de T_1	49
Tabela 7. Teores de ferro (III) liberados em até 192 horas.....	50
Tabela 8. Relação entre a concentração de ferro (III) e o valor de T_1	54
Tabela 9. Teores de ferro (III) liberados em até 11 semanas.....	55
Tabela 10. Parâmetros da etapa de adição e recuperação.....	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

BET - *Brunauer-Emmet-Teller*

CPMG - *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*

DTG – Derivada Termogravimétrica

FID – Decaimento Livre de Indução

R² - Coeficiente de Determinação

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SAFF - *Small Angle Flip-Flop*

T₁ – Tempo de Relaxação Longitudinal

T₂ – Tempo de Relaxação Transversal

TGA - Análise Termogravimétrica

FRX - Fluorescência de Raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA BÁSICA DE UM SOLO	17
2.2	COMPOSIÇÃO E ARQUITETURA DE UMA PILHA ALCALINA	18
2.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	19
2.3.1	Processos de Relaxação	24
2.3.2	Sequência de Pulsos Small Angle Flip-Flop (T_1)	26
2.3.2	Sequência de Pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (T_2)	28
2.3.3	Paramagnetismo em sistemas líquidos	29
3	JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO	31
4	OBJETIVOS	32
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
5	MATERIAIS E MÉTODOS	33
5.1	INSTRUMENTAL	33
5.2	AMOSTRAS, REAGENTES E SOLUÇÕES	34
5.3	PROCEDIMENTOS	35
5.3.1	Caracterização da fração inorgânica da terra vegetal	35
5.3.2	Caracterização da fração orgânica da terra vegetal	36
5.3.3	Estudo da liberação de Fe (III) em meio aquoso tamponado	36
5.3.4	Estudo da liberação de Fe (III) em microcolunas de solo	37
5.3.5	Parâmetros utilizados nas análises por CPMG	40
5.3.6	Parâmetros utilizados nas análises por SAFF	40
5.3.7	Distribuição do tamanho de poros na terra vegetal	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO INORGÂNICA DA TERRA VEGETAL	43
6.2	CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DA TERRA VEGETAL	44
6.3	AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS	45
6.4	ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE Fe (III) EM MEIO AQUOSO	46
6.5	ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE Fe (III) EM MICROCOLUNAS	51
6.6	AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES NA MATRIZ	56
7	CONCLUSÕES	59
8	PERSPECTIVAS	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

As técnicas analíticas de especiação química de elementos são fundamentais tanto para o reconhecimento biogeoquímico de um determinado ambiente, quanto para a obtenção de informações sobre toxicidade e biodisponibilidade de um ou mais analitos de interesse. A análise de especiação química é usualmente definida como a determinação das concentrações de um elemento em suas diferentes formas físico-químicas em uma amostra, sendo uma das áreas de maior desenvolvimento dentro da química analítica nas últimas décadas (VIEIRA et al., 2009). Entre as técnicas mais utilizadas, destacam-se as cromatografias líquida e gasosa (DORGERLOH; BECKER; NEHLS, 2018; GAO et al., 2016; UDEN, 2002), a espectrometria de absorção atômica (BOSCHETTI et al., 2014; SCHNEIDER et al., 2018), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (NAVRATILOVA et al., 2015) e a espectroscopia de fluorescência atômica (RAN et al., 2014), seja de forma individual ou combinada (hifenada). Outras ferramentas, como as eletroquímicas, também apresentam grande aplicação nestes estudos (COMPANYS et al., 2017).

Os métodos de extração mais empregados na geoquímica são a extração simples e a sequencial. Enquanto na primeira é utilizada uma única solução salina não tamponada, como o nitrato de amônio e o cloreto de cálcio, para avaliação de traços de elementos em plantas e solos, na segunda é realizada uma sucessão de etapas. Sua principal vantagem em relação à extração simples é que o uso de múltiplos reagentes aumenta drasticamente a especificidade de cada etapa, uma vez que cada reagente possui uma natureza química diferente, podendo ser um ácido diluído, um agente oxidante ou redutor, o que confere maior eficiência à extração (RAO; SAHUQUILLO; SANCHEZ, 2008). Embora existam vários métodos de extração sequencial reportados na literatura, os mais utilizados são o de Tessier (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979) e o BCR (*Community Bureau of Reference*) otimizado pela *Standards, Measurements and Testing Program* (MARIN et al., 1997; RAURET et al., 1999).

Sistemas em colunas são frequentemente utilizados para o monitoramento da liberação de determinadas espécies oriundas de um determinado rejeito ou na avaliação da mobilidade de um determinado metal em condições específicas aplicadas ao solo. HAUDIN et al. (2007) estudaram as mudanças na mobilidade do selênio como selenito a partir da variação do grau de oxigenação do solo em uma coluna provocado por adição de palha e germinação de tomate. AGOURAKIS et al. (2006) constataram um aumento nas concentrações de zinco e manganês no solo em 70 e 11 vezes, respectivamente, a partir do processo de lixiviação ácida de pilhas alcalinas em uma coluna de solo hidratada com solução de ácido nítrico e sulfúrico, simulando-se uma chuva ácida com pH 4,0 durante um ano, além da elevação do pH do solo em função do vazamento do eletrólito das pilhas (KOH). XARÁ et al., (2009) pesquisaram o efeito da lixiviação provocado por água deionizada e solução de ácido nítrico em colunas preenchidas apenas com pilhas alcalinas em sua forma intacta ou cortadas transversalmente. Dentre os analitos quantificados, zinco e sulfatos foram as substâncias encontradas em maior concentração nas soluções lixiviadas.

No Brasil são consumidas anualmente cerca de 900 milhões de pilhas alcalinas e baterias domésticas, com uma média de 6 pilhas/pessoa/ano. Nos Estados Unidos este valor é de 10 e na Alemanha de 12 pilhas/pessoa/ano (WOLFF, 2001). Uma pilha alcalina do tipo AA ou AAA de 1,5 V pode conter até 22% de sua massa em ferro (ENERGIZER, 2017). Embora, quando comparado a outros metais como chumbo, mercúrio, cádmio e manganês, o ferro não seja classificado como um elemento potencialmente tóxico, a contaminação de solos e lençóis freáticos em altas concentrações por este analito também pode causar danos à saúde humana por provocar diarreia, vômito e lesões no trato digestivo (FUSATI, 2018). Além disso, solos com alto teor de ferro podem causar redução do crescimento e da produtividade de plantas, que passam a exibir sintomas de toxicidade, como o bronzeamento das folhas e escurecimento das raízes, o que representa um grande problema para o agronegócio (DE OLIVEIRA JUCOSKI et al., 2016; SCHMIDT et al., 2013).

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) baseia-se em transições de spins nucleares entre o estado fundamental e excitado na presença de um campo magnético e de pulsos de radiofrequência que transferem energia aos prótons de um determinado núcleo. Uma vez cessada a excitação, os spins excitados retornam ao seu nível de menor energia em um processo denominado relaxação (LEVITT, 2001). O emprego mais comum da RMN é na elucidação de estruturas moleculares a partir de espectros de deslocamentos químicos obtidos em equipamentos com campos magnéticos elevados, ou seja, igual ou superior a 7 T, ou 300 MHz em relação ao núcleo de hidrogênio (^1H), após a transformação dos decaimentos no domínio do tempo em sinais no domínio das frequências de excitação. Entretanto, núcleos com alta abundância isotópica, como o ^1H e ^{19}F , também podem ser estudados em campos magnéticos baixos, da ordem de 0,5 T ou inferior, através de medidas dos tempos de relaxação (MULLER; MITCHELL; MCDONALD, 2016).

A relaxação magnética nuclear é um método qualitativo e quantitativo amplamente utilizado na caracterização morfológica dos mais diversos materiais, como polímeros, rochas porosas, alimentos de origem animal e vegetal, estruturas lignocelulósicas, pastas cimentícias, nanomateriais, petróleo, combustíveis entre outros (BLÜMICH; HABER-POHLMEIER; ZIA, 2014).

Embora possam ser realizados em qualquer espectrômetro, geralmente estudos de relaxação são desenvolvidos em modelos de bancada (*benchtop NMR*), muito menos onerosos e espaçosos em comparação com os modelos de alto campo (Figura 1). A amostra poder ser analisada *in natura*, sem a necessidade de pré-tratamentos, através de um método não destrutivo e rápido são suas principais vantagens (BLUEMICH, 2016).

Dentre as diversas possibilidades de quantificação de um determinado analito através da relaxação nuclear, destaca-se a determinação de sítios paramagnéticos em uma amostra (GOMES; LOBO; COLNAGO, 2019).

Basicamente, qualquer sítio paramagnético, seja um íon (por exemplo Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) ou um radical livre, em matrizes sólidas ou

líquidas, interfere na taxa de relaxação do núcleo que está sendo medido, o que torna este processo mais rápido.



Figura 1. RMN de baixo campo (à esquerda) e alto campo (à direita). Elaborado pelo autor.

O estudo de solos por Ressonância Magnética Nuclear concentra-se majoritariamente na avaliação de distribuição de poros, na distribuição de água em diferentes ambientes de relaxação e em sua interação com a fração orgânica (BAYER; JAEGER; SCHAUMANN, 2010; CARDOZA et al., 2004). Embora existam algumas publicações sobre a quantificação e a influência de íons ferro no solo, ainda não foi realizada qualquer abordagem sobre a liberação deste analito a partir de resíduos eletrônicos (BRYAR; KNIGHT, 2002; JAEGER et al., 2008; MITREITER; OSWALD; STALLMACH, 2010; SMERNIK; OADES, 1999).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da técnica de RMN de bancada, a partir de análises de tempos de relaxação do ^1H , no monitoramento da liberação de ferro a partir de pilhas alcalinas, buscando não apenas quantificar o analito presente em microcolunas de solo e em meio aquoso, como analisar as alterações morfológicas causadas pelo aumento deste elemento no sistema em ambientes de lixiviação ácida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA BÁSICA DE UM SOLO

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define solo como “material proveniente da decomposição das rochas pela ação de agentes físicos ou químicos, podendo ou não ter matéria orgânica”, ou simplesmente, produto da decomposição e desintegração da rocha pela ação de agentes atmosféricos” (ABNT NBR 6502, 1995).

Os principais componentes de um solo são: matéria mineral, matéria orgânica, água e ar, distribuídos de acordo com a Figura 2.

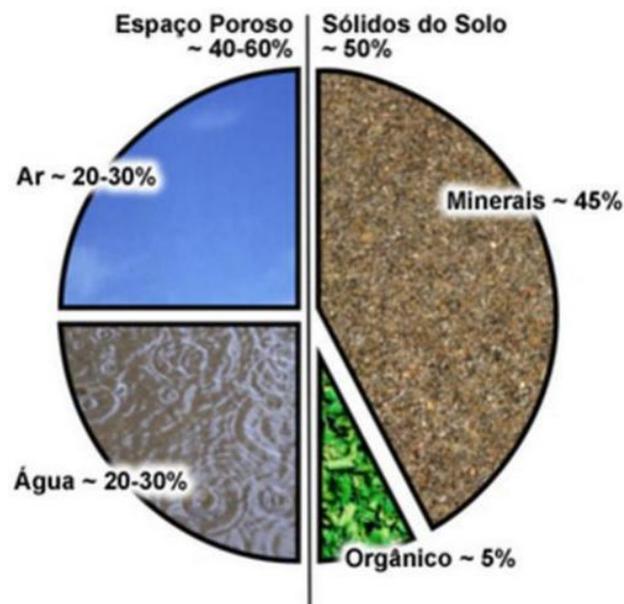


Figura 2. Componentes do solo com médias gerais (UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2017).

A matéria mineral ou inorgânica é a principal fração do solo, corresponde a até 45% de sua massa e é composta principalmente por três frações de minerais, classificadas por tamanho médio de partículas: areia, que apresenta grânulos entre 2,0 e 0,05 mm, silte, com diâmetro entre 0,05 e 0,002 mm e argila, com partículas abaixo de 0,002 mm que não podem ser distinguidas visualmente.

A matéria orgânica constitui aproximadamente 5% do solo e é formada por restos de plantas, animais e microorganismos, que eventualmente sofrem decomposição microbiana, dando origem ao húmus, de coloração castanha e aspecto macio, composto principalmente por humina (em maior quantidade e

de maior massa molecular), ácido húmico e ácido fúlvico, de menor massa molecular (COELHO et al., 2013).

A água é responsável por até 30% da massa de um solo e interage tanto com a matéria inorgânica quanto com a orgânica, distribuindo-se em canais e poros (Figura 3). Os poros podem ser classificados em função de seu diâmetro médio como microporos ($< 30 \mu\text{m}$), mesoporos ($30\text{-}75 \mu\text{m}$) e macroporos, a partir de $75 \mu\text{m}$ (UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2017).

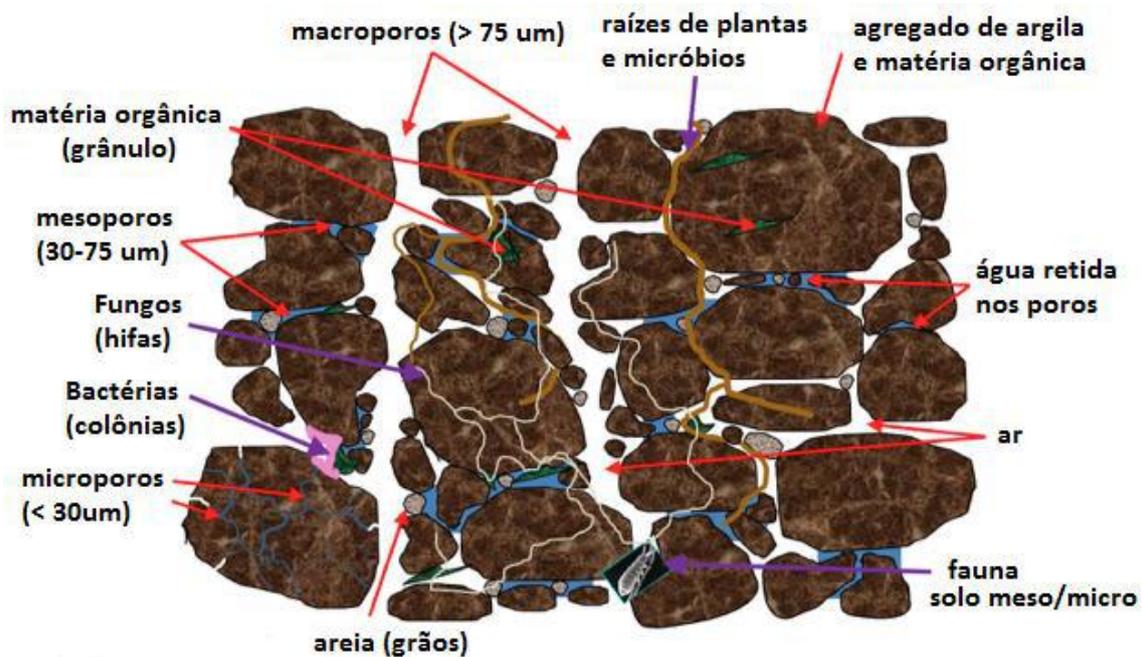


Figura 3. Morfologia simplificada de um solo (adaptado de UNIVERSITY OF CALIFORNIA, 2017).

2.2 COMPOSIÇÃO E ARQUITETURA DE UMA PILHA ALCALINA

Uma pilha alcalina (Figura 4) é constituída por uma série de camadas, tendo em seu núcleo o anodo, composto por um gel de eletrólito e zinco recoberto uma película de celulose, que o separa do compartimento do catodo, constituído de uma mistura de dióxido de manganês e carbono.

Todo este conjunto é isolado do meio externo por uma camada de aço-carbono, uma liga de ferro-carbono que contém $\approx 99\%$ em massa de ferro. Em relação à massa total de uma pilha alcalina, o aço representa cerca de 20%, podendo ser facilmente atacado em ambientes ácidos.

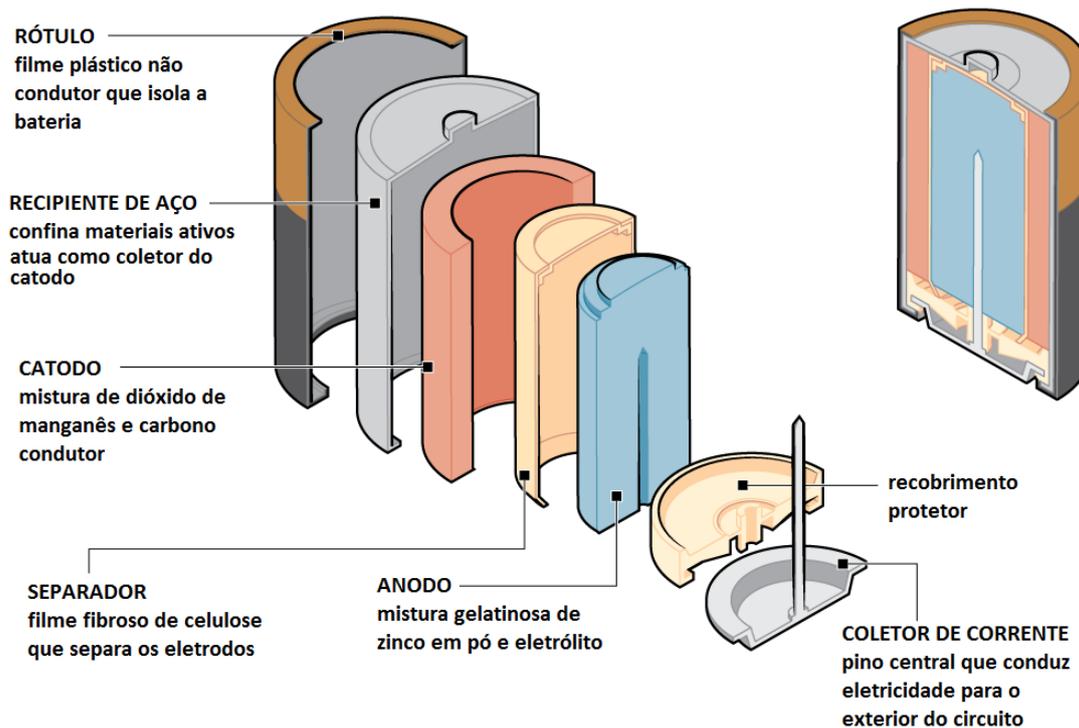


Figura 4. Compartimentos de uma pilha alcalina (adaptado de YÜKSELIR, 2017).

2.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma importante técnica espectroscópica no estudo de inúmeros compostos químicos, sejam inorgânicos ou orgânicos. Diversos núcleos podem ser estudados, sendo o hidrogênio e o carbono os mais explorados. Elucidações sobre a estrutura química e relaxação nuclear são realizadas nas mais diferentes áreas de pesquisa com o auxílio desta ferramenta.

Os núcleos de massa e/ou número atômico ímpar apresentam uma propriedade conhecida como spin, onde se comportam como se estivessem girando, e, para estes casos, o número de estados de spins permitidos é quantizado e determinado por seu número quântico de spin nuclear I . Logo, cada nuclear irá apresentar $2I+1$ estados de spin permitidos com valores inteiros entre $+I$ e $-I$. Para o hidrogênio que possui $I=1/2$, haverá dois estados de spins permitidos em seu núcleo: $+1/2$ e $-1/2$. A Tabela 1 apresenta os valores de I e número permitido de estados para os núcleos mais estudados (PAVIA et al., 2010).

Tabela 1. Números quânticos de spin e abundância isotópica dos núcleos mais estudados

Elemento	1_1H	2_1H	${}^{13}_6C$	${}^{19}_9F$	${}^{31}_{15}P$
Número quântico de spin nuclear	1/2	1	1/2	1/2	1/2
Número de estados de spin	2	3	2	2	2
Abundância natural (%)	99,98	0,0156	1,108	100,0	100,0

Na ausência de um campo magnético aplicado, os estados de spins de um determinado núcleo apresentam níveis de energia degenerados, ou seja, equivalentes (LEVITT, 2008).

Em contrapartida, quando os núcleos atômicos experimentam um campo magnético, estas energias tornam-se diferentes. Como os núcleos apresentam carga e movimento, podem ser comparados a ímãs capazes de gerar um campo magnético próprio, caracterizado por um momento magnético μ . Para o 1_1H , por exemplo, um núcleo pode ter spin no sentido horário ($+1/2$) ou anti-horário ($-1/2$) e momentos magnéticos com direções opostas (PAVIA et al., 2010).

Portanto, quando submetidos a uma força magnética externa (B_0) os spins, assim como minúsculos ímãs, se alinham a este campo, de forma que aqueles com $\mu=+1/2$ se alinham a favor de B_0 , e apresentam menor energia, e os demais com $\mu=-1/2$ alinham-se na direção oposta a B_0 em um estado de maior energia (Figura 5).

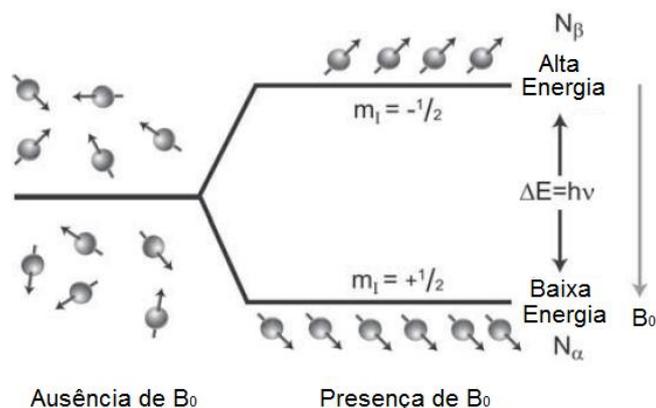


Figura 5. Ilustração esquemática mostrando a separação em níveis de energia de acordo com os estados de spin perante um campo magnético aplicado. Fonte: Adaptado de BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (2007).

A energia magnética de um núcleo é o produto entre seu momento magnético e a força do campo aplicada (LEVITT, 2008):

$$E_{mag} = -\mu \cdot B_0 \quad (\text{Equação 1})$$

O fenômeno de ressonância magnética nuclear ocorre a partir do momento em que os núcleos alinhados a B_0 tem a direção de seus spins alterada ao absorverem uma determinada quantidade de energia, que pode ser quantizada pela variação de energia entre os estados de spins possíveis. Para núcleos com $I=1/2$, a equação será (LEVITT, 2008):

$$E_{absorvida} = E_{-1/2} - E_{1/2} = h\nu \quad (\text{Equação 2})$$

onde h é a constante de *Planck* ($6,62 \times 10^{-34}$ J/s) e ν é a frequência da radiação emitida. A diferença ou variação de energia entre os dois estados de spins é diretamente proporcional à força do campo magnético.

A taxa de separação entre estes estados de energia em relação a B_0 será diferente e característica para cada núcleo, que apresenta uma razão intrínseca entre seu momento magnético e seu momento angular, uma vez que possui massa e carga distintas. Essa razão, denominada razão magnetogírica (γ) é uma constante e determina a dependência de cada núcleo com o campo magnético aplicado (LEVITT, 2008):

$$\Delta E = f(B_0) = f(\gamma B_0) = h\nu \quad (\text{Equação 3})$$

Uma vez que o momento angular pode ser expresso como $h/2\pi$ a equação assume o formato com a frequência de um determinado núcleo quando submetido a um campo magnético externo conhecido (PAVIA et al., 2010):

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (\text{Equação 4})$$

Em outras palavras, para o hidrogênio (^1H) que possui $\gamma = 267,53$ radianos/Tesla, se o campo magnético for de intensidade equivalente a 0,54

Tesla ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss}$), a diferença de energia (ΔE) entre os dois estados de spins será de aproximadamente $9,12 \times 10^{-6} \text{ kJ/mol}$. Uma frequência de 23 MHz ($23.000.000 \text{ Hz}$), que fica na região de radiofrequência (RF) do espectro eletromagnético, corresponde a essa diferença de energia. Portanto, para que um núcleo de ^1H entre em ressonância, absorvendo radiação e seu spin realizando uma transição permitida, é necessário que esta radiação esteja na frequência de 23 MHz em um campo de intensidade 0,54 T (LEVITT, 2008).

Uma vez que o núcleo fica submetido a campo magnético B_0 , seu comportamento é comparável ao de um pião que apresenta um movimento de rotação em torno do próprio eixo e um de precessão (Figura 6). No caso do pião, a precessão se dá em torno do campo magnético da Terra. Para os núcleos atômicos, se dá em torno de B_0 , com uma frequência angular ω , conhecida como Frequência de *Larmor*, e que é proporcional à força do campo, ou seja, quanto maior B_0 , maior será a velocidade (frequência angular) da precessão. Em $B_0 = 0,54 \text{ T}$ a frequência de precessão do ^1H será aproximadamente 23 MHz (PAVIA et al., 2010).

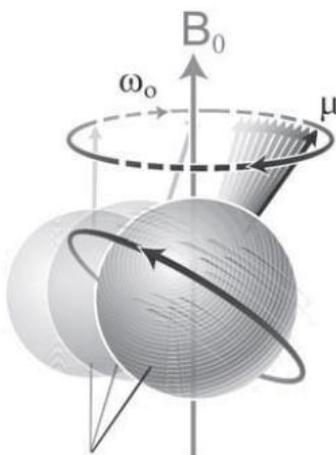


Figura 6. Modelo de spin precessando em torno de um campo B_0 com uma frequência angular ω . Fonte: Adaptado de BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (2007).

A partir do momento em que o equipamento de RMN emite uma onda de RF na mesma frequência de precessão do núcleo, é possível que este núcleo absorva a energia irradiada, e, conseqüentemente, seu spin possa mudar de $+\frac{1}{2}$ para $-\frac{1}{2}$, ou seja, de um nível de menor energia para outro de maior energia, entrando em estado “excitado”. Esta é a situação de ressonância, onde o núcleo entra em ressonância com a onda eletromagnética incidente.

Como visto anteriormente, uma população de spins para o ^1H distribui-se em dois níveis de energia quando submetida a um campo magnético externo B_0 . Entretanto, esta separação não é igualitária, havendo um pequeno excesso de spins no estado de menor energia ($+\frac{1}{2}$), que será cada vez maior quanto maior for o campo magnético, traduzindo-se na seguinte razão de *Boltzmann* entre spins $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ (LEVITT, 2008):

$$\frac{N_{\text{mais alto}}}{N_{\text{mais baixo}}} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu/KT} \quad (\text{Equação 5})$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os níveis mais baixo e mais alto, h é a constante de *Planck*, ν é frequência do campo, K a constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{23}$ J/K.molécula) e T é a temperatura.

A 25 °C (298 K), em um equipamento operando a 23 MHz, esta razão é de apenas $\sim 0,999997$, ou seja, em 1 milhão de núcleos a diferença entre os spins $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ é 3 unidades (LEVITT, 2008).

$$\frac{N_{\text{mais alto}}}{N_{\text{mais baixo}}} = 0,999997 = \frac{1.000.000}{1.000.003} \quad (\text{Equação 6})$$

Esses 3 núcleos de diferença em energia mais baixa serão responsáveis pela leitura do sinal em uma análise por RMN, uma vez que spins com direção contrárias tendem a se anular e não fornecer nenhum sinal. A Tabela 2 a seguir mostra outros excessos populacionais em função da intensidade de B_0 para o ^1H (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Tabela 2. Variação dos núcleos excedentes de ^1H em função de B_0 .

Frequência (MHz)	Excesso Populacional
40	6
80	12
100	16
600	96

2.3.1 Processos de Relaxação

Em um experimento simples de RMN, onde um núcleo com momento magnético $\frac{1}{2}$ é submetido a um campo magnético externo B_0 , os spins nucleares se distribuem entre aqueles alinhados no sentido do vetor B_0 ou na direção oposta, de acordo com a razão de Boltzmann, de forma que o excesso populacional pode ser representado por um conjunto de spins distribuídos aleatoriamente formando um cone que precessa em torno do eixo Z em um sistema cartesiano em três dimensões.

Estes spins, representados por vetores, resultam em um vetor somatório ou vetor de magnetização (M_z) ao longo do eixo Z. A magnitude de M_z durante o equilíbrio (sem emissão de RF) é simbolizada por M_0 . Neste estágio não há nenhuma fonte de energia para excitar estes spins e transferi-los para o plano XY (ou plano transversal), ou seja, a magnetização neste plano, M_{xy} , é nula.

A partir do instante em que um pulso de RF com a mesma frequência da frequência de Larmor irradia os núcleos atômicos, a partir de um campo magnético oscilante B_1 perpendicular a B_0 , o vetor magnetização M_z é submetido a um torque que se desloca em direção ao plano XY. O ângulo θ através do qual o vetor se desloca, que depende da duração (t_p) e da força (amplitude) do pulso, determina a magnitude M_{xy} e é obtido em graus pela equação de Claridge (1999):

$$\theta = 360 \frac{\gamma}{2\pi} B_1 t_p \quad (\text{Equação 7})$$

Dois dos pulsos de RF mais utilizados são a 90° (ou $\pi/2$) e 180° (ou π). Logo, um pulso de 90° ($p90$) é capaz de alinhar toda a magnetização no plano XY e então M_{xy} atinge seu valor máximo. Já um pulso de 180° inverte todo o vetor M_z para o eixo Z negativo, onde $-M_z$ atinge seu máximo valor e M_{xy} é nulo.

O processo de relaxação, regido pelo retorno do vetor somatório à sua posição inicial de equilíbrio é descrito como um movimento em espiral (Figura 7), produzindo uma variação de força ou voltagem em função do tempo. A magnitude ou intensidade do sinal de decaimento está relacionada à evolução

do vetor $M_y(t)$ e é conhecido como decaimento livre de indução (ou FID, do inglês *free induction decay*). A velocidade deste processo é regida pela constante de tempo T_2^* .

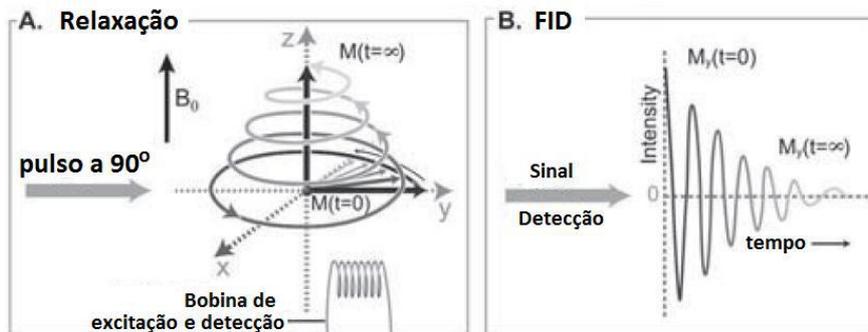


Figura 7. Comportamento do vetor magnetização durante a relaxação (A) e o FID detectado pela bobina em função do tempo. Fonte: Adaptado de BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. (2007).

Portanto, existem dois principais processos de relaxação, um longitudinal (spin-rede) e um transversal (spin-spin) que ocorrem ao mesmo tempo após um pulso de RF. Ambos seguem uma cinética de relaxação conhecida por tempo de relaxação.

Na relaxação spin-rede, os spins perdem sua energia ao transferi-la para as vizinhanças (rede) sob a forma de energia térmica, que aquece essas vizinhanças. A velocidade deste processo é regida pelo tempo de relaxação spin-rede ou T_1 e seu inverso, $1/T_1$ é a taxa de relaxação longitudinal.

Na relaxação spin-spin não há alteração na energia do sistema e, durante a relaxação no plano XY ocorre a perda de coerência de fase pela troca de energia entre os spins, sendo descrito como um processo entrópico. Quando as fases dos spins em precessão se tornam aleatórias a entropia aumenta, sendo um processo que ocorre apenas entre núcleos de um mesmo elemento. O tempo de relaxação transversal T_2 é a velocidade com que este processo acontece e $1/T_2$ é a taxa de relaxação transversal.

Bloch (1946) descreveu a relaxação de um sistema nuclear excitado em termos de vetores de magnetização localizados em um sistema de coordenadas precessando em uma frequência inicial ν_0 , em que M_z se comporta conforme a equação (BAKHMUTOV, 2004):

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_z^0}{T_1} \quad (\text{Equação 8})$$

Então a relaxação nuclear spin-rede pode ser definida como o retorno ou recuperação da componente Z longitudinal do vetor magnetização durante uma constante de tempo T_1 . Por analogia, a relaxação spin-spin corresponde às componentes transversais X e Y que se igualam a zero conforme uma constante de tempo T_2 (BAKHMUTOV, 2004).

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (\text{Equação 9})$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (\text{Equação 10})$$

Naturalmente T_1 e T_2 estão relacionados a processos diferentes e, portanto, apresentarão valores diferentes. Para os materiais sólidos em geral $T_1 > T_2$ uma vez que a mobilidade molecular está fortemente restrita. Já para líquidos ou soluções com rápidos movimentos moleculares estes tempo costumam ser bastante próximos (BAKHMUTOV, 2004).

2.3.2 Sequência de Pulsos Small Angle Flip-Flop (T_1)

CUCINELLI NETO; RODRIGUES; TAVARES, (2019) apresentaram uma nova sequência de pulsos, denominada *Small Angle Flip-Flop* (SAFF), para a determinação do tempo de relaxação longitudinal (T_1) em sistemas líquidos ou sólidos até dez vezes mais rápida do que a sequência tradicional de inversão-recuperação (VOLD et al., 1968).

A Figura 8 apresenta a sequência proposta, que utiliza os fundamentos de *steady-state* e *magnetization-conserving* com ângulos menores do que $\pi/2$, propostos por Look e Locker (1969), com o emprego de pulsos alternados nas direções x e $-x$ oriundos da sequência *Flip-Flop Sequence* (KAPTEIN; DIJKSTRA; TARR, 1976).

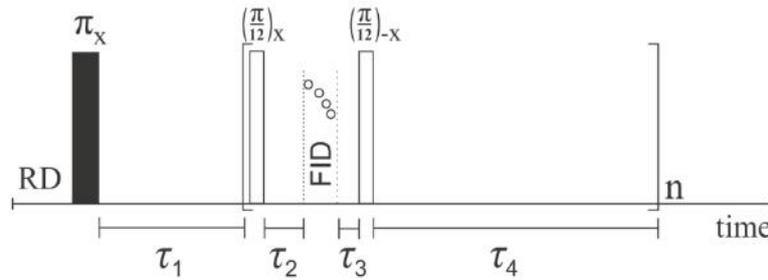


Figura 8. Small-Angle Flip-Flop. O intervalo τ_1 é o primeiro tempo de recuperação, τ_2 é o tempo de evolução para aquisição do eco, τ_3 é o tempo de pós-aquisição e τ_4 é o incremento de tempo durante a recuperação do vetor M_z . O número de pontos ou medidas de M_z é controlado por n e RD é o recycle delay.

O uso de pulsos curtos permite o retorno do vetor M_z sem que seja necessário aguardar o período de $5T_1$ entre cada escaneamento (MORAES; MONARETTO; COLNAGO, 2016) de acordo com a Equação 11 (WU, 2011):

$$\frac{M_z}{M_0} = \left(\frac{1 - e^{-\frac{RD}{T_1}}}{1 - e^{-\frac{RD}{T_1}} \cdot \cos \theta} \right) \quad (11)$$

Para a SAFF, que utiliza pulsos de 15° , uma razão $RD/T_1 = 0,33$ já garante o retorno de 94% do vetor M_z , permitindo tempos de análises muito menores. A Figura 9 apresenta medidas realizadas por SAFF e por Inversão-Recuperação para a água destilada com valores de RD de 1 e 15 s, respectivamente.

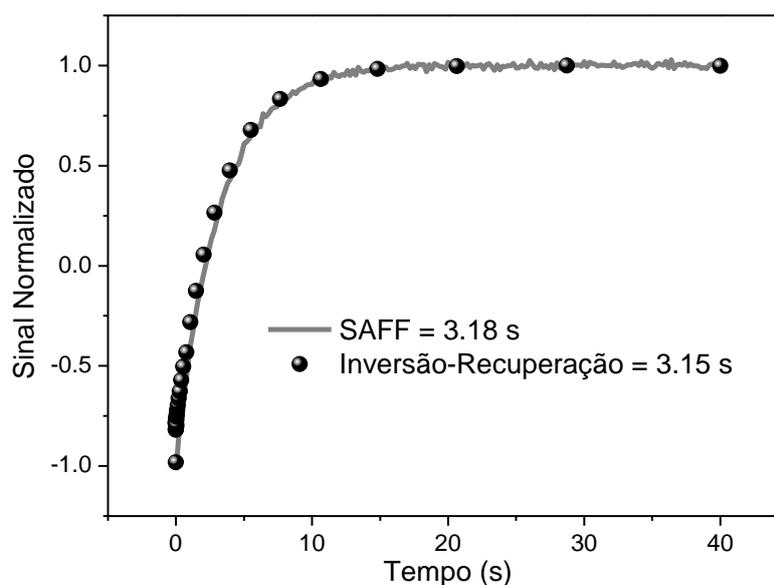


Figura 9. Curvas de relaxação longitudinal obtidas por SAFF e IR para a água destilada com os valores de T_1 . Elaborado pelo autor.

2.3.2 Sequência de Pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (T_2)

Em 1954, Carr e Purcell propuseram uma sequência de pulsos em que, após o pulso de 90° , um segundo pulso de 180° (defasado em 90° em relação ao primeiro) é aplicado após um tempo de espera τ para a obtenção de um eco (Figura 10), que é o resultado da refocagem dos spins e recuperação da coerência de fase que antes, com um único pulso de 90° , era perdida rapidamente em função das não homogeneidades de campo. Esta sequência é atualmente conhecida como spin-eco.

A aplicação do pulso de refocalização de 180° inverte as fases e as direções de deslocamento dos spins no plano XY. No entanto, suas velocidades são mantidas, fazendo com que os spins se reencontrem após o intervalo τ , gerando o eco. Neste instante, os efeitos provocados pelas oscilações do campo B_0 são cancelados (BAKHMUTOV, 2004).

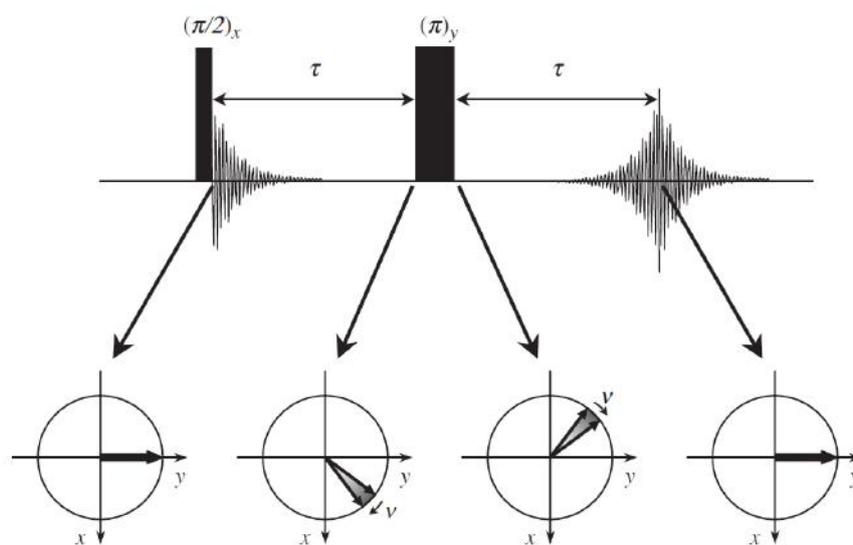


Figura 10. Sequência de pulso de spin-eco. Fonte: Adaptado de CANET, D. (2005).

Mais tarde a sequência de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) seria publicada como uma alteração da sequência de spin-eco. Ao invés de aplicar um único pulso de 180° , vários pulsos de 180° seriam aplicados, espaçados por um tempo τ , conhecido como trem de pulsos de 180° .

Este trem de pulsos aplicado ao longo do eixo Y, inverte os spins em defasagem continuamente, gerando N ecos espaçados por um tempo de 2τ , até que a intensidade do último eco seja praticamente zero, ou seja, se obtém

um sinal de decaimento regido apenas pelo processo de relaxação transversal (Figura 11).

A maior vantagem do CPMG é a minimização das imperfeições do pulso de 180° , associadas às ligeiras oscilações no ângulo de rotação gerado, além de fornecer em um único e simples experimento, o valor de T_2 isento das não homogeneidades do campo magnético Claridge (1999).

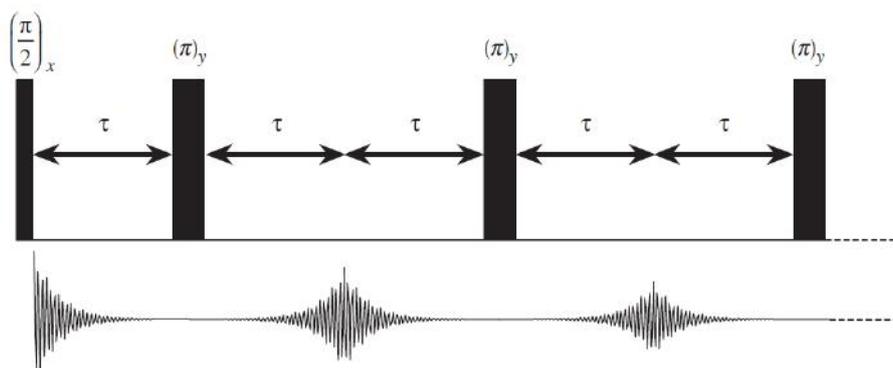


Figura 11. Sequência de pulso de CPMG e a formação do trem de ecos. Fonte: Adaptado de CANET, D. (2005).

2.3.3 Paramagnetismo em sistemas líquidos

Dentre as diversas possibilidades de quantificação de um determinado analito através da relaxação nuclear, destaca-se a determinação de sítios paramagnéticos em uma amostra (GOMES; LOBO; COLNAGO, 2019). Basicamente, qualquer sítio paramagnético, seja um íon (por exemplo Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) ou um radical livre, em matrizes sólidas ou líquidas, interfere na taxa de relaxação do núcleo que está sendo medido, tornando este processo mais rápido.

Este fenômeno se deve a grande flutuação no campo magnético nas proximidades de cada sítio paramagnético pela presença de elétrons desemparelhados. Esta flutuação aumenta a interação dipolo-dipolo entre os núcleos que estão sendo analisados e estes sítios, acelerando o movimento Browniano difusional das moléculas de solvente e de outros solutos e, dessa forma, agilizando o retorno dos núcleos sob análise ao seu estado fundamental. Experimentalmente, o que se observa é uma relação linear entre

a concentração da espécie paramagnética e o inverso do tempo de relaxação (Figura 12), de acordo com a Equação (KOCK, 2017):

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{12\pi\gamma_p^2\mu_{ef}^2N_{ion}\eta}{5KT} \quad (\text{Equação 12})$$

onde $T_{1,2}$ é o tempo de relaxação medido (longitudinal ou transversal), γ_p é a razão magnetogírica do núcleo analisado, μ_{ef} é o momento nuclear magnético efetivo da espécie paramagnética, N_{ion} é a concentração de íons paramagnéticos, η é a viscosidade do meio, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin (KOCK, 2017).

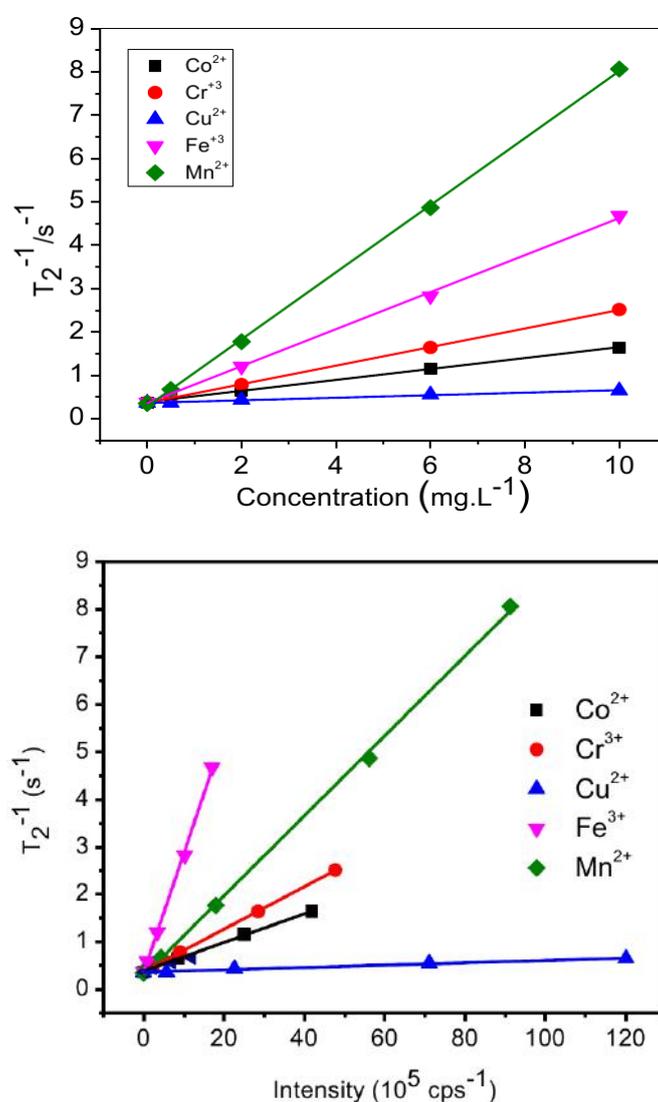


Figura 12. Acima, a relação linear entre a concentração de espécies paramagnéticas e o tempo de relaxação dos hidrogênios da água em um sistema aquoso. Abaixo, a correlação entre os tempos de relaxação e a intensidade do sinal obtido por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (KOCK et al., 2018).

3 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

Justificativa:

Importância da disponibilidade de técnicas analíticas capazes de avaliar amostras de solo contaminado em caráter qualitativo e quantitativo.

Possibilidade de realizar o monitoramento de alterações morfológicas na matriz através de métodos rápidos e não invasivos, com uma ferramenta compacta e de baixo custo de manutenção.

Motivação:

Estudo pioneiro da aplicação da RMN de bancada no monitoramento da lixiviação ácida de ferro a partir dos compartimentos de aço de pilhas alcalinas de Zn/MnO₂ AAA 1,5 V em microcolunas de solo (utilizando o próprio tubo porta-amostra) mantidas em pH fracamente ácido.

Possibilidade de determinações quantitativas das espécies paramagnéticas de ferro, bem como o monitoramento de liberação e da difusão deste analito através do solo.

4 OBJETIVOS

Através de um trabalho exploratório e pioneiro, apresentar a Ressonância Magnética Nuclear como potencial ferramenta na análise de solos contaminados com metais paramagnéticos oriundos de resíduos eletrônicos, com base nos processos de relaxação longitudinal e transversal do núcleo de hidrogênio obtidos a partir das sequências de pulsos de radiofrequência SAFF e CPMG.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar, em um primeiro momento, a liberação de ferro de pilhas alcalinas em meio aquoso tamponado em pH 5 por até 8 dias, monitorando o perfil de degradação do invólucro externo de pilhas não violadas e propondo uma metodologia de quantificação por RMN de bancada.

Avaliar, em um segundo momento, a liberação de ferro de pilhas alcalinas em microcolunas de solo contendo 40% em massa de solução tampão de acetato de sódio e ácido acético em pH 5 por até 3 meses, monitorando o perfil de degradação do invólucro externo de pilhas não violadas, avaliando a morfologia do solo, a interação do ferro com a água presente em diferentes famílias de poros e propondo uma metodologia de quantificação por RMN de bancada. Nesta etapa, o próprio tubo porta-amostra do RMN atuará como microcoluna.

Avaliar a sensibilidade da sequência de pulsos SAFF, que será utilizada pela primeira vez na quantificação de espécies paramagnéticas, através de uma proposta de metodologia de análise simples e rápida.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INSTRUMENTAL

Todas as medidas de relaxação do núcleo de hidrogênio foram realizadas em um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de bancada, modelo MARAN Ultra (*Oxford Instruments*[®]) operando a 0,54 T (23 MHz para o ¹H) a 30 ± 1°C (Figura 13). Os tempos de relaxação longitudinal (T_1) foram obtidos pela sequência de pulsos SAFF e os tempos de relaxação transversal (T_2) por CPMG.



Figura 13. RMN de bancada a ser utilizada neste trabalho.

A caracterização da fração inorgânica da terra vegetal comercial utilizada como solo foi realizada por Fluorescência de Raios X com o auxílio de um equipamento (Figura 14) modelo Axios Max (*Panalytical*[®]).



Figura 14. Espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Max.

O teor de água e a fração orgânica da terra vegetal comercial foram analisados por termogravimetria com o auxílio de um TGA Q500 (TA Instruments®) (Figura 15).



Figura 15. Analisador por termogravimetria TGA Q500.

5.2 AMOSTRAS, REAGENTES E SOLUÇÕES

Em todo este trabalho foram utilizadas pilhas alcalinas comerciais AAA 1,5 V (Figura 16). Apenas o recobrimento de adesivo plástico exterior foi removido para maior exposição do invólucro de aço-carbono. O restante da pilha foi mantido intacto.



Figura 16. Pilha alcalina comercial utilizada sem o recobrimento plástico externo.

Para a simulação de liberação do ferro em solo, utilizou-se uma terra vegetal comercial fornecida pela *West Garden*[®] (Figura 17).



Figura 17. Terra vegetal comercial utilizada nas microcolunas de solo.

O acetato de sódio trihidratado P.A. e o ácido acético glacial utilizados no preparo da solução tampão 0,1 M pH 5 foram fornecidos pela *VE TEC Química Fina LTDA*[®] e pela *Sigma-Aldrich*[®], respectivamente. O cloreto férrico hexahidratado utilizado como padrão para a construção das curvas analíticas foi adquirido junto a *Synth*[®] e o ácido clorídrico 37% m/m para o preparo da solução de HCl 0,5 M foi fornecido pela *Sigma-Aldrich*[®]. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (*Milli-Q*[®]).

5.3 PROCEDIMENTOS

5.3.1 Caracterização da fração inorgânica da terra vegetal

A Fluorescência de Raios X (FRX) foi empregada para quantificação dos óxidos predominantes na matriz a ser utilizada nas microcolunas. Amostra foi preparada em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, pressão = 20 ton e tempo = 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3) na

proporção de 1:0,3 (2,0 g da amostra seca à 105 °C por 12 horas e 0,6 g do ácido bórico).

5.3.2 Caracterização da fração orgânica da terra vegetal

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para a determinação do teor de água e estudo da fração orgânica. Cerca de 0,3 g de amostra foi submetida ao aquecimento em atmosfera inerte (N_2) a 10 °C / min de 25 °C a 700 °C.

5.3.3 Estudo da liberação de Fe (III) em meio aquoso tamponado

Sete frascos reagentes contendo 100 mL de solução tampão de acetato de sódio em pH 5 e uma pilha alcalina AAA 1,5 V foram preparados (Figura 18). Todos os frascos permaneceram fechados até o momento da análise em um ambiente abrigado da luz e com umidade relativa próxima a 60%.

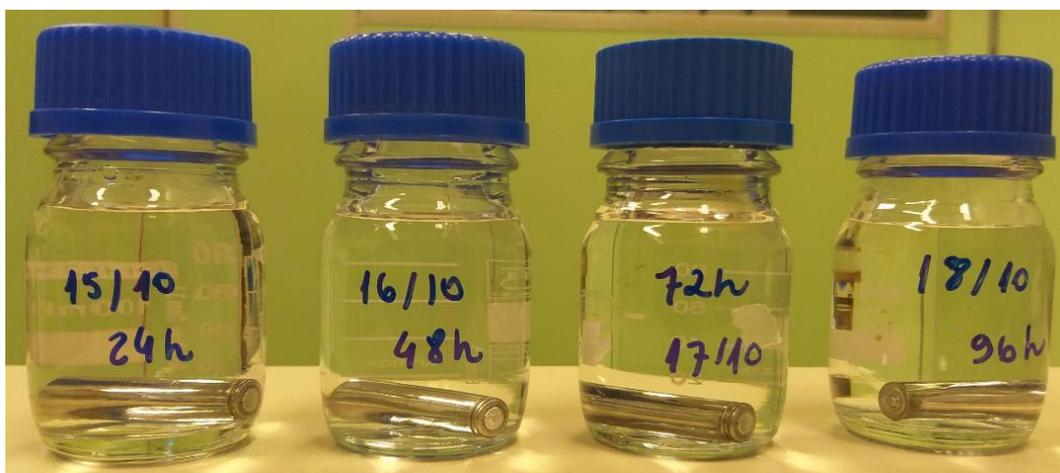


Figura 18. Quatro dos sete frascos preparados para liberação em meio aquoso tamponado.

Cada solução foi analisada após 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 192 horas. Uma alíquota de 2,00 mL da solução foi transferida para o tubo de análise para determinação dos tempos de relaxação longitudinal e transversal por SAFF e CPMG, respectivamente. Uma curva analítica de 1,0 a 40,0 mg.L⁻¹ foi

construída com soluções padrões de cloreto férrico em solução tampão com o objetivo de estimar o ferro liberado a partir da pilha.

O método de adição e recuperação foi realizado para verificação de interferentes de matriz sobre a quantificação, de acordo com o critério de aceitação estabelecido pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 1987) para amostras ambientais.

5.3.4 Estudo da liberação de Fe (III) em microcolunas de solo

O objetivo desta etapa é simular um ambiente próximo ao solo dos lixões não aterrados, onde pilhas alcalinas, em sua maioria intactas, ficam em contato com o solo e sujeitas à processos de lixiviação promovidos por chuvas ácidas e frequentemente por chorume. A terra vegetal comercial utilizada como solo foi previamente caracterizada por análise termogravimétrica (TGA), para determinação do teor de água, fração orgânica e inorgânica, por fluorescência de raios-X (FRX) para determinação de ferro e outros metais e também por RMN para determinação da distribuição de tamanho de poros.

Nesta etapa foram preparadas doze microcolunas (sendo metade microcolunas reservas) diretamente no tubo de análise (1,8 cm x 20 cm) contendo 7,0 g de terra vegetal previamente seca em estufa a 60 °C por 24 h e peneirada em 18 *mesh* ou 1000 μm (Figura 19).



Figura 19. Amostra de terra vegetal seca e peneirada.

Uma pilha alcalina AAA 1,5 V foi adicionada em cada microcoluna. Em seguida adicionou-se 40% em massa de solução tampão de acetato de sódio em pH 5 para simular um ambiente de lixiviação provocado por chuva ácida. Todos os tubos permaneceram fechados até o momento da análise em um ambiente abrigado da luz e com umidade relativa próxima a 60%. Uma microcoluna branco foi preparada de maneira idêntica, porém substituindo a pilha por um tubo de vidro com o mesmo diâmetro da pilha (Figura 20).



Figura 20. À esquerda, uma microcoluna contendo uma pilha alcalina, ao centro, a microcoluna branco com o tubo de vidro e à direita as 6 microcolunas e suas respectivas reservas, além do branco. O fio de *Nylon* foi empregado para auxiliar na remoção da pilha.

As microcolunas foram analisadas por RMN após 1, 3, 5, 7, 9 e 11 semanas de liberação, totalizando 3 meses de monitoramento. Antes de cada medida, a pilha foi cuidadosamente removida do tubo e a morfologia do solo foi estudada através da sequência de CPMG.

Após a análise morfológica do solo, adicionou-se 10,00 mL de solução 0,5 M de HCl seguido de homogeneização com bastão de vidro. Após 30 min em repouso para decantação da fração sólida, o sobrenadante foi coletado e filtrado com o auxílio de uma pipeta *Pasteur* para um bécher e filtrado para um recipiente em seringa acoplada a um filtro de membrana de polifluoreto de vinilideno de 0,22 μm de poro (Figura 21).



Figura 21. Sobrenadante após 30 min de decantação.

A solução filtrada foi analisada com a sequência de pulsos SAFF para obtenção do tempo de relaxação longitudinal. Uma curva analítica de 0,5 a 8,0 mg.L⁻¹ foi construída com soluções padrões de cloreto férrico em solução de HCl 0,5 M com o objetivo de estimar o ferro (III) liberado da pilha.

O método de adição e recuperação foi realizado para verificação de interferentes de matriz sobre a quantificação, de acordo com o critério de aceitação estabelecido pela *United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 1987) para amostras ambientais.

5.3.5 Parâmetros utilizados nas análises por CPMG

A sequência de pulsos CPMG foi empregada para a análise morfológica dos solos nas microcolunas e obtenção dos tempos de relaxação transversal, avaliando a distribuição da água nas diferentes famílias de poros (micro, meso e macro). A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados nestas medidas.

Tabela 3. Parâmetros para a sequência CPMG.

Parâmetro	Valor
Duração do pulso a 90° (p90)	7,5 us
Duração do pulso a 180° (p180)	15 us
Tempo morto total (emissor + receptor)	11,5 us
Números de ecos	512
Números de pontos por eco	1
Tempo entre p90 e p180 (τ)	300 us
Número de aquisições (acúmulos)	32
Tempo de reciclo	1 s
Ganho do receptor	40 dB

5.3.6 Parâmetros utilizados nas análises por SAFF

A sequência de pulsos SAFF foi utilizada para estimar a concentração de espécies de ferro (III) em meio aquoso a partir dos tempos de relaxação longitudinal. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados nestas medidas.

Tabela 4. Parâmetros para a sequência SAFF.

Parâmetro	Valor
Duração do pulso a 15° (p15)	1,25 us
Duração do pulso a 180° (p180)	15 us
Tempo morto total (emissor + receptor)	11,5 us
Primeiro tempo de recuperação (τ_1)	5 ms
Tempo de evolução para aquisição do eco (τ_2)	12 μ s
Tempo de pós-aquisição (τ_3)	3 us
Incremento de tempo de recuperação (τ_4)	80 ms
Tempo de reciclo	1 s
Ganho do receptor	40 dB
Número de Pontos	512

5.3.7 Distribuição do tamanho de poros na terra vegetal

A Ressonância Magnética Nuclear, por meio de medidas de relaxação, é uma ferramenta fundamental na análise de meios porosos, ocupando lugar de destaque em pesquisas e análises de rochas carbonáticas na petrofísica (ASHQAR, 2017) e estendendo-se ao estudo de materiais lignocelulósicos (ZHANG et al., 2016) e solos (JAEGER et al., 2009; MEYER; BUCHMANN; SCHAUMANN, 2018).

A determinação da distribuição de tamanho médio de poros na terra vegetal será fundamental para a compreensão e assinalamento dos diferentes domínios de relaxação nas análises das microcolunas de solo. Desta forma foi realizada uma medida de relaxação transversal por CPMG da microcoluna branco.

A partir do sinal de decaimento obtido foi realizada uma Transformada Inversa de Laplace para a obtenção da distribuição de domínios de relaxação dos hidrogênios da água presente nas diferentes famílias de poros.

A taxa de relaxação transversal de um líquido dentro de materiais porosos é governada pelas taxas de relaxação do solvente livre (T_{2F}), da relaxação superficial (T_{2S}) e da difusão resultante da difusão molecular (T_{2D}) (ZHANG et al., 2016):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2F}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}} \quad (\text{Equação 13})$$

Considerando que $T_{2F} \gg T_{2S}$ e considerando o sistema dentro de um limite de difusão rápida, a equação pode ser aproximada para (ZHANG et al., 2016):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2S}} = \rho \frac{S}{V} \quad (\text{Equação 14})$$

onde S é a área da superfície interna do poro, V é o volume do poro e ρ é constante de relaxatividade que a superfície exerce sobre o fluido confinado. O raio do poro pode ser correlacionado com V e S a partir da relação (ZHANG et al., 2016):

$$r = 2 \frac{V}{S} \quad (\text{Equação 15})$$

Combinando as duas últimas equações (ZHANG et al., 2016):

$$r = 2\rho T_2 \quad (\text{Equação 16})$$

Através da relação acima, e utilizando uma constante de relaxatividade de $691 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (JAEGER et al., 2009) característica de solos determinada pela equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET) é possível converter o domínio do tempo para raio do poro em micrômetro.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO INORGÂNICA DA TERRA VEGETAL

A Tabela 5 apresenta os resultados em percentual de massa para a fração inorgânica da terra vegetal, calculados como óxidos normalizados a 100%.

Tabela 5. Composição inorgânica da terra vegetal obtida por FRX.

Óxido	Concentração (% m/m)
SiO ₂	43,0
Al ₂ O ₃	32,5
Fe₂O₃	5,90
TiO ₂	2,20
K ₂ O	0,50
P ₂ O ₅	0,22
MgO	0,20
CaO	0,16
Na ₂ O	0,12
SO ₃	0,10
ZrO ₂	0,10
*PPC	15,0

*PPC = perda por calcinação

A partir dos resultados tabelados observa-se que a terra vegetal utilizada apresenta apenas o ferro como espécie paramagnética em concentração detectável pela técnica e em percentual relativamente elevado, sendo o analito predominante no paramagnetismo detectável nas análises de relaxação magnética nuclear. A perda por calcinação indica que cerca de 15% da massa de terra vegetal é composta por água e matéria orgânica.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ORGÂNICA DA TERRA VEGETAL

A Figura 22 apresenta o perfil da perda de massa em função da temperatura para a terra vegetal. A partir da derivada da perda de massa em função do tempo (DTG) é possível identificar os três principais estágios de degradação.

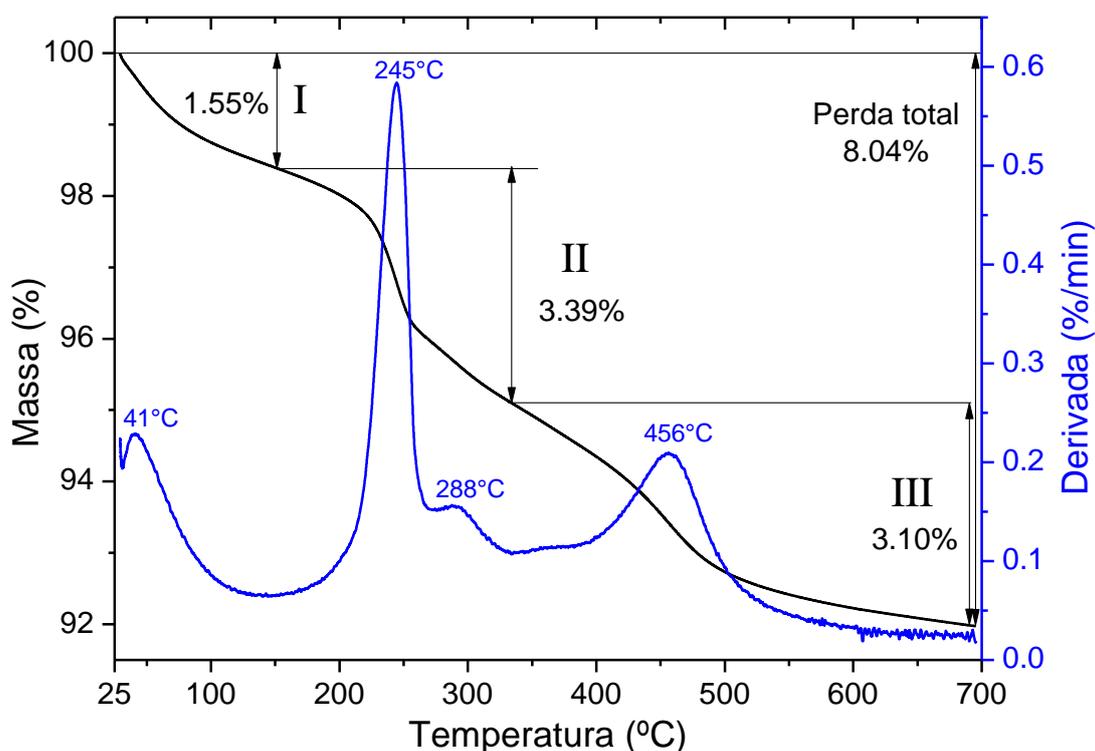
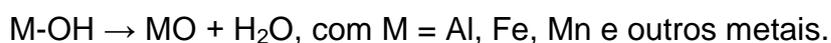


Figura 22. Análise termogravimétrica da terra vegetal.

O primeiro estágio (1,55%) está associado à perda de água, basicamente sob a forma de umidade. O segundo estágio (3,39%) apresenta a degradação dos compostos fenólicos e carboxílicos de ácidos húmicos e fúlvicos da fração orgânica.

A terceira etapa de perda de massa compreende a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (halogenados, policíclicos aromáticos, dioxinas, furanos e estrogênios) e a desidroxilação dos hidróxidos metálicos (CHAUHAN et al., 2020; MIYAZAWA et al., 2000):



PALLASSER; MINASNY; MCBRATNEY, (2013) validaram uma relação linear entre a perda de massa percentual de 200 °C a 430 °C e o **teor de carbono total (%)** em diferentes tipos de solos de acordo com a equação:

$$C (\%) = 0,619X + 0,059 \quad (\text{Equação 17})$$

onde X é a perda de massa percentual entre 200 °C e 430 °C:

$$C (\%) = 0,619 \times 4 + 0,059$$

$$C (\%) = 2,53$$

Os resultados encontrados por TGA e FRX indicaram que a terra vegetal comercial utilizada nas microcolunas apresenta um perfil bastante similar ao dos latossolos (MIYAZAWA et al., 2000), característico no território brasileiro.

6.3 AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS

A Figura 23 apresenta a curva de relaxação transversal obtida por CPMG para a microcoluna branco com terra vegetal. A partir da Transformada Inversa de Laplace e da Equação 16, foi possível estimar a distribuição de tamanho de poros e classificá-los de acordo com seus diâmetros médios (Figura 24).

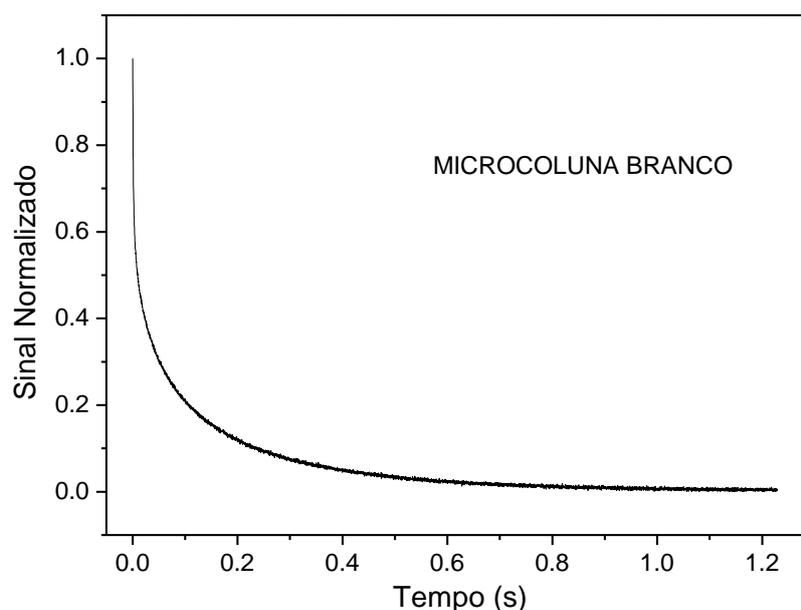


Figura 23. Curva de relaxação transversal obtida por CPMG para a microcoluna branco.

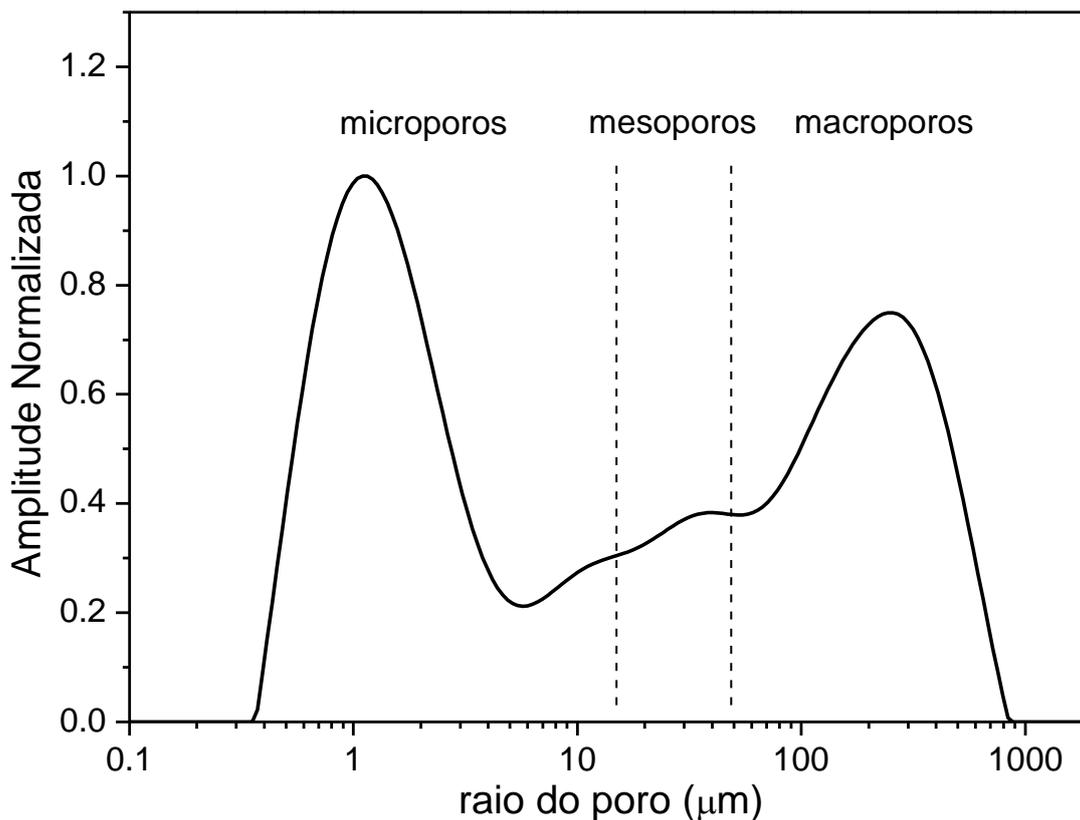


Figura 24. Distribuição de tamanho de poros para microcoluna branco obtidas por CPMG.

Portanto, a terra vegetal acondicionada na microcoluna apresenta as 3 famílias de poros características de um solo, com predominância do microporos ($< 20 \mu\text{m}$), seguido pelos macroporos ($> 50 \mu\text{m}$). A identificação destes ambientes de relaxação é fundamental para a compreensão da forma como o ferro liberado da pilha interage com a água distribuída nas diferentes famílias de poros.

6.4 ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE Fe (III) EM MEIO AQUOSO

A Figura 25 apresenta as curvas de relaxação longitudinal e transversal obtidas por SAFF e CPMG, respectivamente, para alíquotas de 2 mL da solução tampão contendo espécies paramagnéticas de Fe (III) liberadas em diferentes períodos de até 192 h. Os tempos de relaxação T_1 e T_2 foram extraídos a partir do ajuste monoexponencial de cada curva, através da equação:

$$M(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_{1,2}}\right) + k \quad (\text{Equação 18})$$

Onde $T_{1,2}$ é o valor do tempo de relaxação T_1 ou T_2 e k é o ajuste da linha base do sinal.

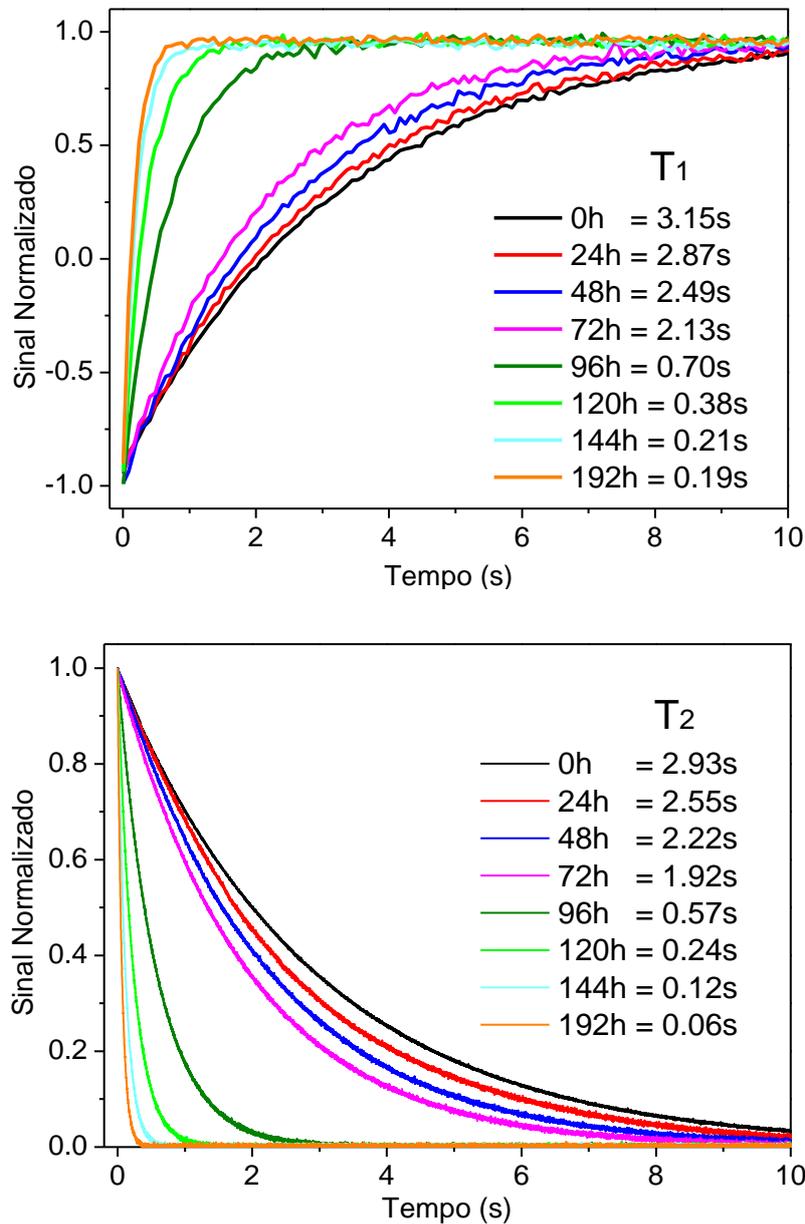


Figura 25. Sinais de relaxação longitudinal (superior) e transversal (inferior) para as soluções contendo diferentes teores de ferro (III).

A partir dos valores de T_1 e T_2 , observa-se uma mudança mais acentuada a partir de 72 h de liberação, indicando uma liberação mais intensa de ferro. Este salto no perfil de lixiviação pode ser atribuído a um estágio de corrosão mais avançado no invólucro de aço das pilhas com o surgimento de

fissuras e maior exposição do revestimento metálico ao ataque da solução ácida.

A Figura 26 exibe a variação de T_1 e T_2 ao longo do tempo, assim como o avanço do processo corrosivo na estrutura externa das pilhas e a variação da coloração das soluções com o aumento do teor de ferro.

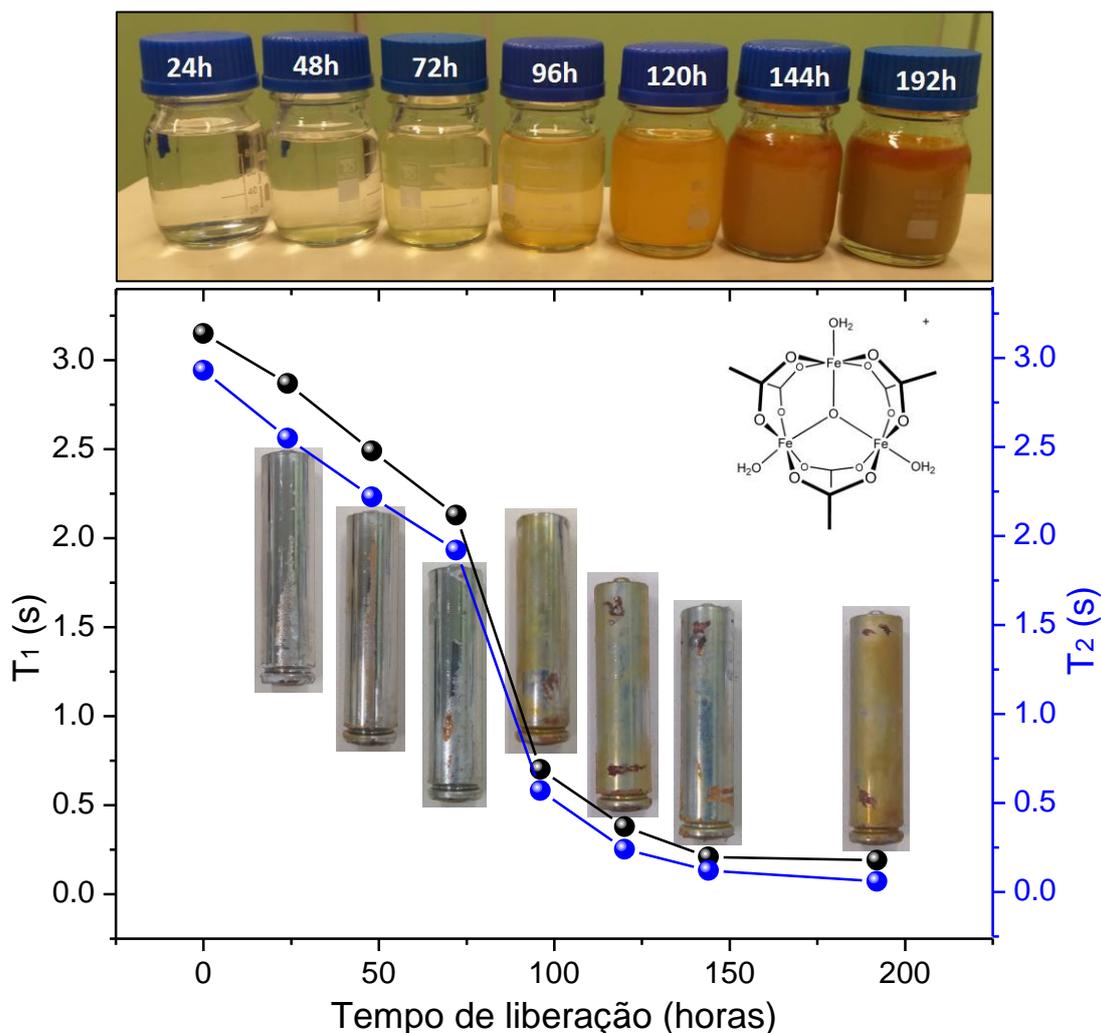


Figura 26. Evolução dos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) em função do aumento da concentração de ferro sob a forma de acetato de ferro (III) e o processo corrosivo.

Com o objetivo de estimar a concentração de ferro em cada solução, foi construída uma curva analítica com soluções de cloreto férrico em solução tampão de acetato de sódio e ácido acético nas concentrações de 1, 5, 10, 20 e 40 mg.L^{-1} a partir de uma solução estoque de 100 mg.L^{-1} (Figura 27). Cada diluição foi realizada diretamente no tubo de análise com o auxílio de uma micropipeta previamente calibrada.

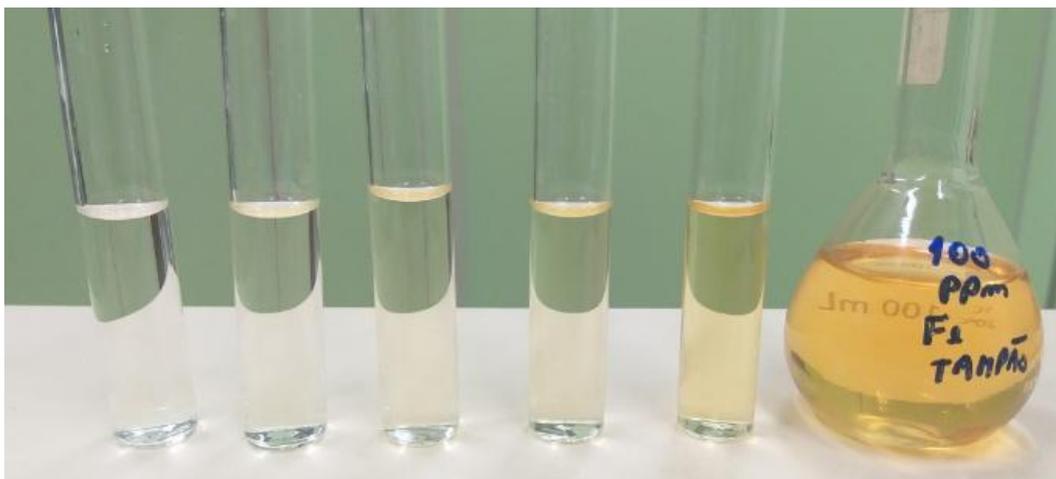


Figura 27. Padrões de ferro (III) em tampão de acetato de sódio / ácido acético.

Cada padrão foi analisado por SAFF e os valores de T_1 extraídos a partir da Equação 17. A Tabela 6 sumariza os dados da construção da curva analítica e a Figura 28 apresenta o ajuste linear com a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 6. Relação entre a concentração de ferro (III) e o valor de T_1 .

Concentração de Fe (mg.L^{-1})	T_1 (s)	$1/T_1$ (s^{-1})
1,0	2,90	0,344
5,0	2,82	0,354
10,0	2,69	0,371
20,0	2,50	0,400
40,0	2,18	0,458

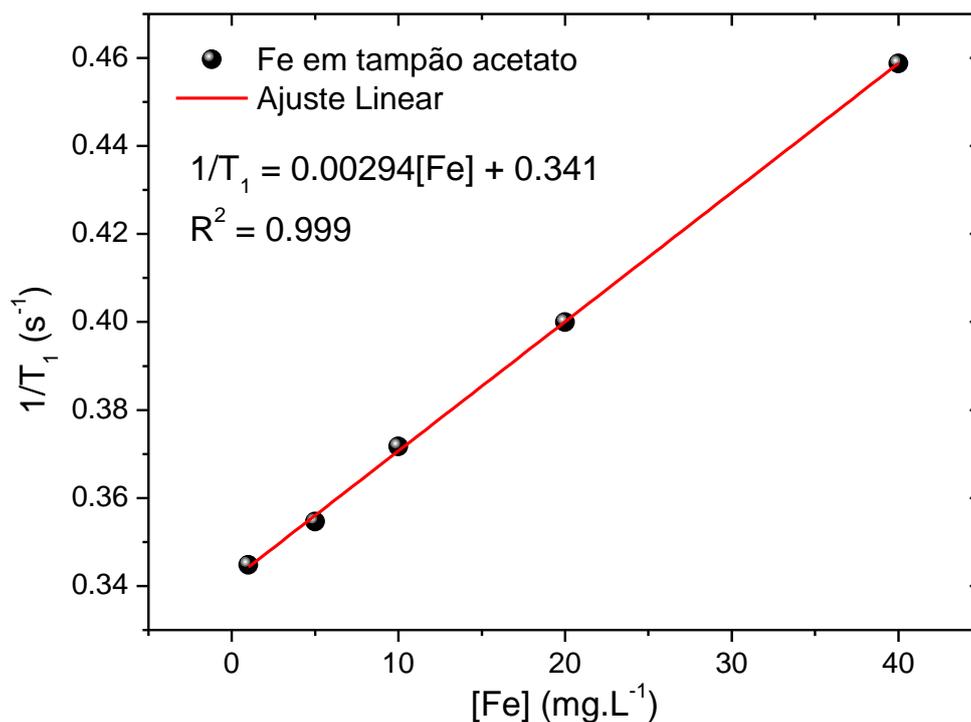


Figura 28. Curva analítica para o Fe (III) em tampão acetato pH 5.

A reta obtida apresenta boa linearidade entre 1,0 e 40,0 mg.L⁻¹, embora a variação entre o menor e o maior valor de T_1 não seja muito ampla. Esta faixa mais estreita, resultado de um coeficiente angular pequeno, pode ser atribuída a estrutura molecular do acetato de ferro, indicado na Figura 16. Embora o ferro apresente estado de oxidação (III), o efeito paramagnético está mais protegido pelos seis átomos de oxigênios com os quais está coordenado. Contudo, o coeficiente de determinação indica boa confiabilidade para medidas realizadas dentro destes limites.

A Tabela 7 exhibe as concentrações de ferro (III) estimadas para cada tempo de liberação em meio aquoso tamponado em pH 5.

Tabela 7. Teores de ferro (III) liberados em até 192 horas.

Amostra (tempo de liberação)	Concentração de Fe (mg.L ⁻¹)
24h	2,53
48h	20,6
72h	33,8
96h	154
120h	554
144h	976
192h	1257

6.5 ESTUDO DA LIBERAÇÃO DE Fe (III) EM MICROCOLUNAS

A Figura 29 apresenta as curvas de distribuição de domínios de relaxação transversal obtidas por CPMG para cada microcoluna de solo em função do tempo de lixiviação ácida do ferro.

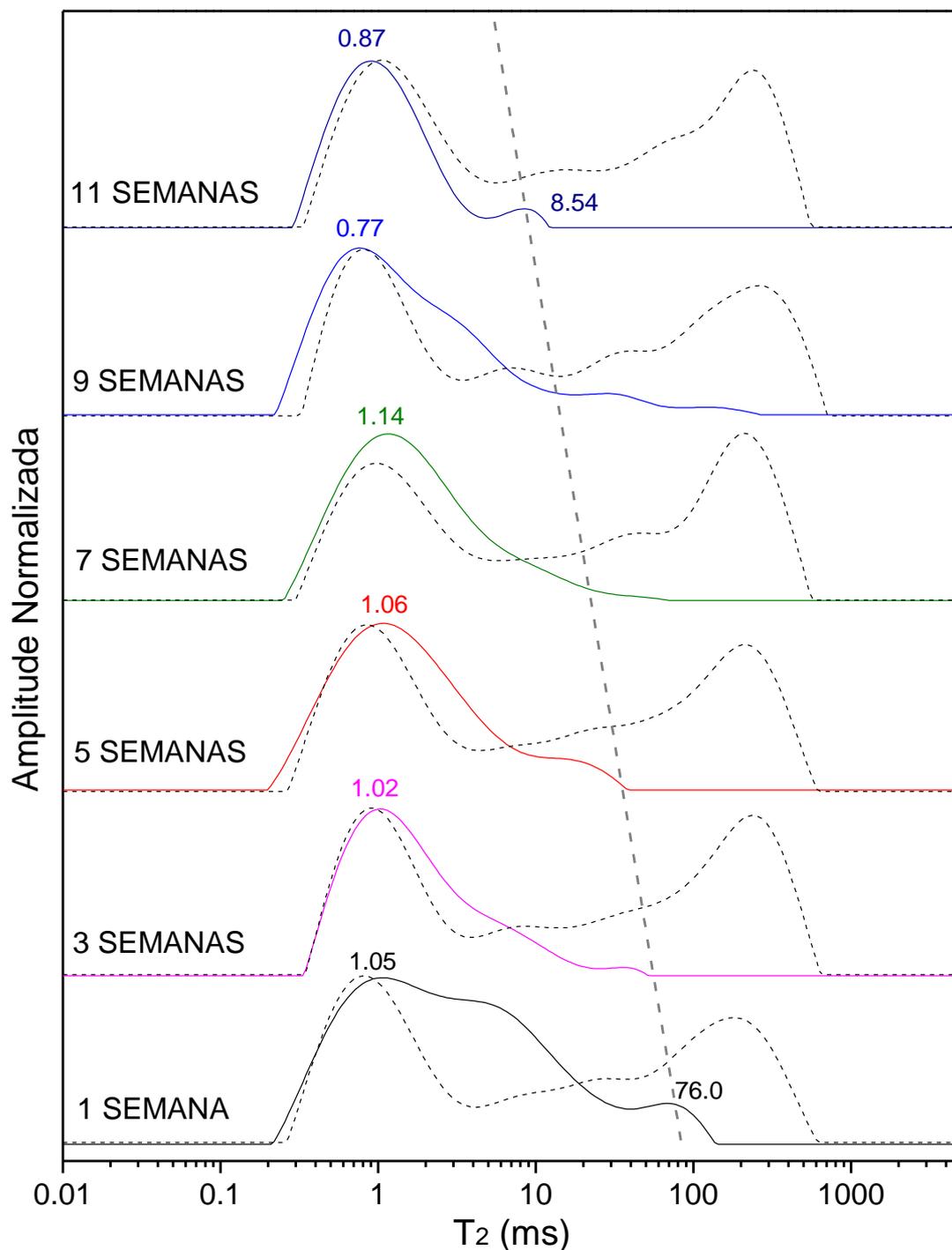


Figura 29. Distribuição de domínios de relaxação das microcolunas de solo obtida pela Transformada Inversa de Laplace sobre as curvas de relaxação adquiridas por CPMG. Os gráficos tracejados representam a microcoluna branco.

Para cada tempo de liberação foram analisados a microcoluna contaminada e a microcoluna branco. Com apenas 1 semana de liberação, o ferro interage preferencialmente com a fração de água mais disponível, ou seja, aquela presente nos macroporos, levando a uma redução no valor de T_2 de 200 para 76 ms. A interação entre o ferro e a água também parece favorecer o processo de difusão pelo solo, com a migração de boa parte desta fração para os mesoporos.

Este comportamento tende a permanecer para tempos maiores de lixiviação. Com 7 semanas, a fração de água presente nos macroporos praticamente não é mais detectada e a água dos mesoporos inicia sua migração para os microporos.

A família dos microporos não sofre variações acentuadas com até 11 semanas de liberação, apresentando uma ligeira redução em seu tempo de relaxação de ≈ 1 ms para $\approx 0,8$ ms. O fato destes poros possuírem um raio inferior a $20 \mu\text{m}$ dificulta o acesso do ferro a fração de água confinada nestes compartimentos.

Após a análise morfológica do solo em cada microcoluna e a adição de 10 mL de solução de HCl 0,5 M, os sobrenadantes filtrados tiveram seus tempos de relaxação longitudinal determinados para a verificação da contribuição do efeito paramagnético em função da concentração de ferro liberado. A Figura 30 exibe o perfil das curvas em função do tempo de contaminação. O gráfico interno mostra as distribuições obtidas por Transformada Inversa de Laplace para cada curva. Os pequenos sinais entre 0,01 e 0,05 ms correspondem as moléculas de água na camada de solvatação dos íons ferro.

A Figura 31 correlaciona os valores T_1 de cada sobrenadante extraído com o estado de corrosão das pilhas em função do tempo de contaminação do solo. Verifica-se que a liberação segue um perfil não linear, com acentuada queda até 5 semanas seguido de uma etapa mais lenta até a nona semana. Essa redução pode ser atribuída à migração da água para poros menores, tornando-se menos disponível para a ação corrosiva.

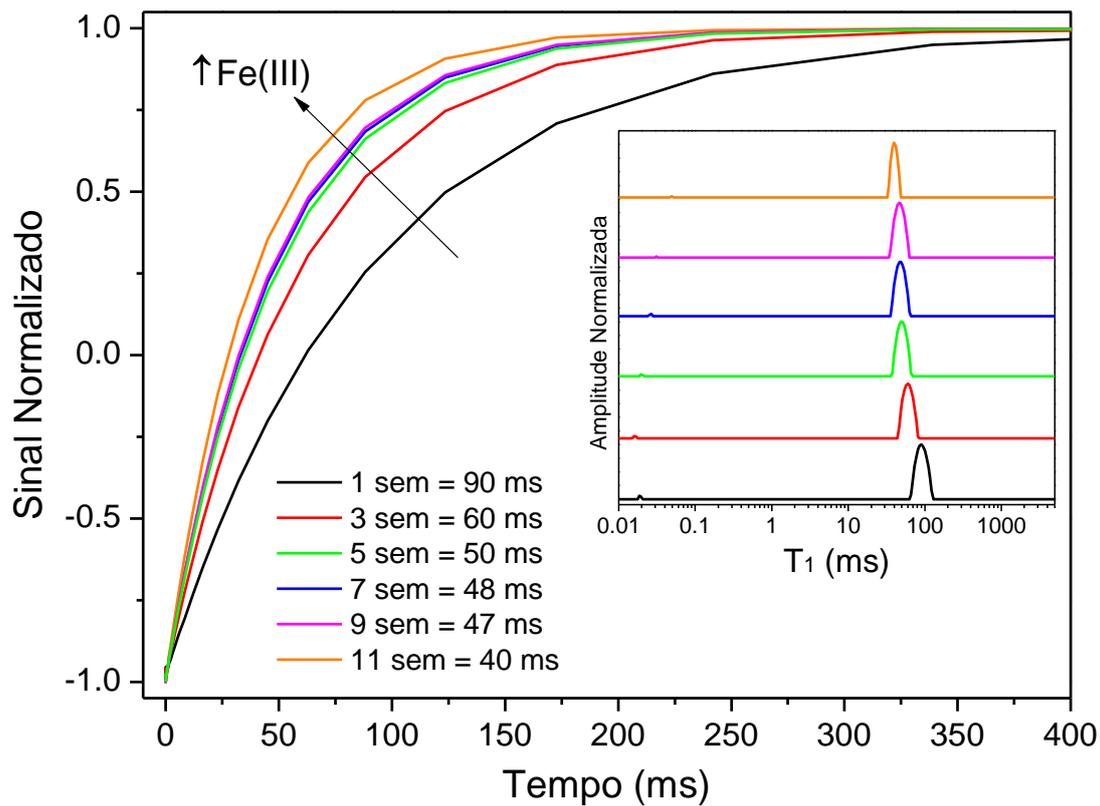


Figura 30. Curvas de relaxação longitudinal obtidas dos sobrenadantes extraídos das microcolunas em diferentes tempos de lixiviação.

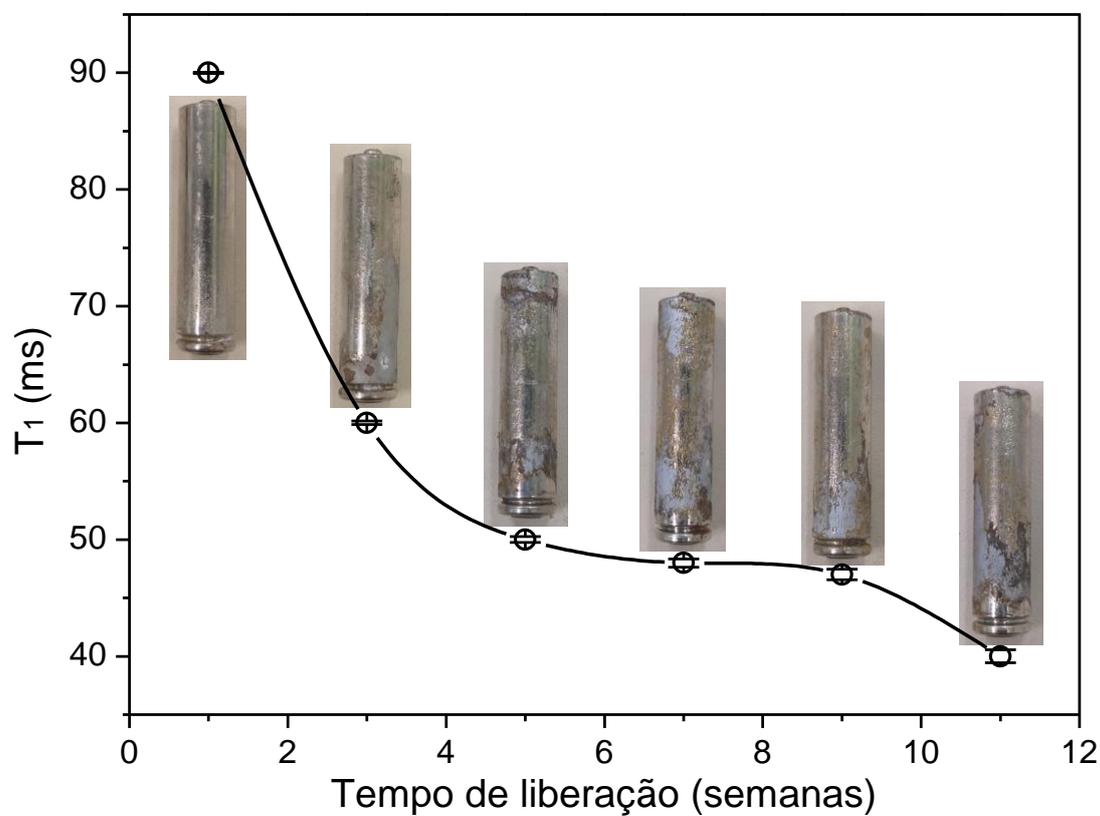


Figura 31. Redução do tempo de relaxação longitudinal em função do avanço da corrosão e da liberação de ferro no solo.

Com o objetivo de estimar a concentração de ferro em cada solução de sobrenadante, foi construída uma curva analítica com soluções de cloreto férrico em solução de HCl 0,5 M nas concentrações de 0,5, 1, 2, 4, 6 e 8 mg.L⁻¹ a partir de uma solução estoque de 100 mg.L⁻¹ (Figura 32). Cada diluição foi realizada diretamente no tubo de análise com o auxílio de uma micropipeta previamente calibrada.



Figura 32. Padrões de ferro (III) em solução de HCl 0,5 M.

Cada padrão foi analisado por SAFF e os valores de T_1 extraídos a partir da Equação 1. A Tabela 8 sumariza os dados da construção da curva analítica e a Figura 33 apresenta o ajuste linear com a equação da reta e o coeficiente de determinação.

Tabela 8. Relação entre a concentração de ferro (III) e o valor de T_1 .

Concentração de Fe (mg.L ⁻¹)	Log [Fe]	T_1 (s)
0,5	-0,3010	2,209
1,0	0	1,828
2,0	0,3010	1,452
4,0	0,6020	1,025
6,0	0,7781	0,789
8,0	0,9030	0,633

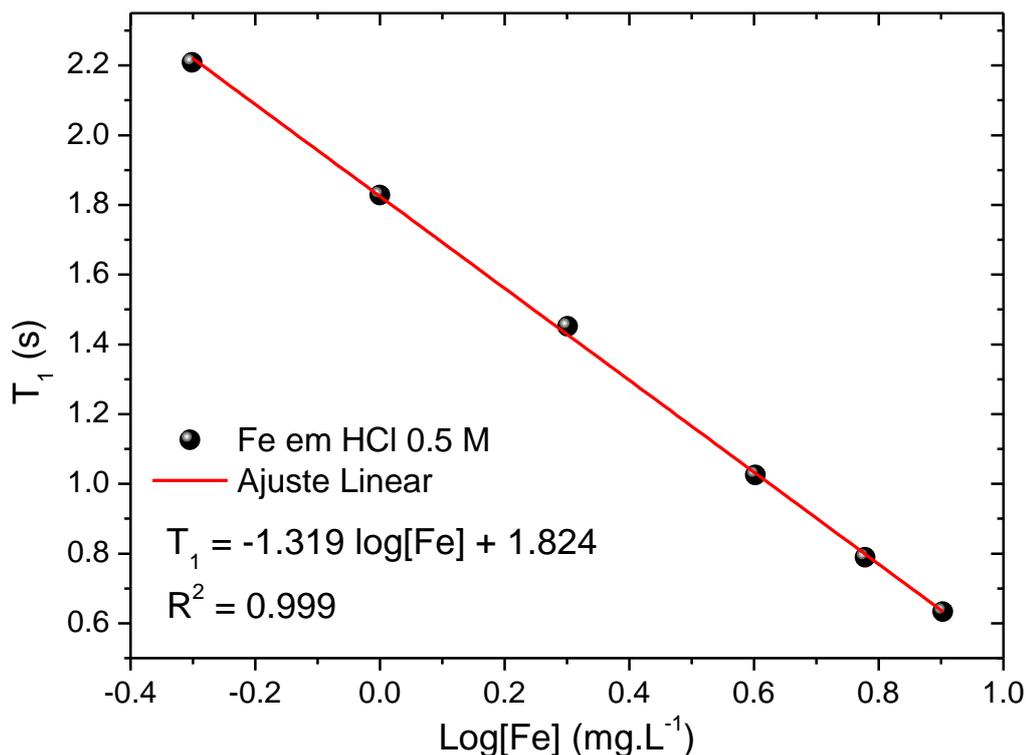


Figura 33. Curva analítica para o Fe(III) em HCl 0,5 M.

Em meio fortemente ácido praticamente todo o ferro encontra-se na forma de Fe^{3+} . Em comparação com o meio tamponado com acetato de sódio e ácido acético, esta curva analítica apresenta uma linearidade para um intervalo maior de valores de T_1 , sendo a técnica mais sensível em situações onde o sítio paramagnético não realiza ligações coordenadas. O coeficiente de determinação pode indicar boa confiabilidade para quantificações dentro desta faixa linear.

A Tabela 9 exhibe as concentrações de ferro estimadas para cada tempo de liberação em microcolunas de solo.

Tabela 9. Teores de ferro (III) liberados em até 11 semanas.

Amostra (tempo de liberação)	Concentração de Fe (mg.L⁻¹)
1 semana	118
3 semanas	191
5 semanas	235
7 semanas	246
9 semanas	303
11 semanas	427

6.6 AVALIAÇÃO DE INTERFERENTES NA MATRIZ

Com o objetivo de analisar possíveis interferências de outros analitos presentes no solo e nas pilhas alcalinas sobre o método de quantificação por RMN, realizou-se o procedimento de adição e recuperação (*spike*) através da fortificação das amostras com concentrações conhecidas de ferro.

Para as amostras da primeira etapa do trabalho, ou seja, da liberação de ferro e solução aquosa tamponada, escolheu-se as amostras com menor e maior concentração de ferro (24h e 192 h). O mesmo foi realizado para as amostras da segunda etapa, ou seja, fortificou-se as amostras com uma e onze semanas de lixiviação.

Na amostra de 24 h, por exemplo, adicionou-se 50 μL de uma solução padrão 100 mg.L^{-1} de cloreto férrico hexahidratado em solução tampão de acetato de sódio com ácido acético. Para a amostra de 192 horas, adicionou-se 200 μL da mesma solução padrão e completou-se o volume para 2500 μL , para que a amostra diluída atingisse um valor de T_1 dentro da faixa linear estabelecida na curva analítica. O mesmo procedimento foi realizado para estas amostras, porém sem fortificações.

A quantidade de ferro adicionada resulta em uma queda no valor de T_1 , como esperado (Figura 34). Com a equação da reta pré-estabelecida, foram obtidas as concentrações de ferro nas soluções com e sem fortificação. A razão entre a variação das concentrações nas amostras e a concentração do ferro adicionado na fortificação resulta no percentual de recuperação. Logo, o percentual de recuperação do analito pode ser calculado de acordo com a equação a seguir (HARRIS, 2010):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_{\text{amostra spiked}} - C_{\text{amostra}}}{C_{\text{add}}} \right) 100 \quad (\text{Equação 19})$$

onde $C_{\text{amostra spiked}}$ é a concentração de ferro na amostra fortificada, C_{amostra} é a concentração da amostra não fortificada e C_{add} é a concentração do ferro adicionado.

Exemplo:

Amostra 24 h

- T_1 para amostra não fortificada = 2,858 s;
- Concentração da amostra não fortificada = 3,02 mg.L⁻¹
- T_1 para amostra fortificada = 2,680 s;
- Concentração da amostra fortificada = 10,9 mg.L⁻¹
- Concentração do Fe adicionado na fortificação = (100 / fator diluição)

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{10,9 - 3,02}{100 / 11} \right) 100 = \mathbf{86,6\%}$$

Os percentuais de recuperação para as demais amostras foram calculados de maneira análoga. A Tabela 10 apresenta todos os dados e resultados desta etapa.

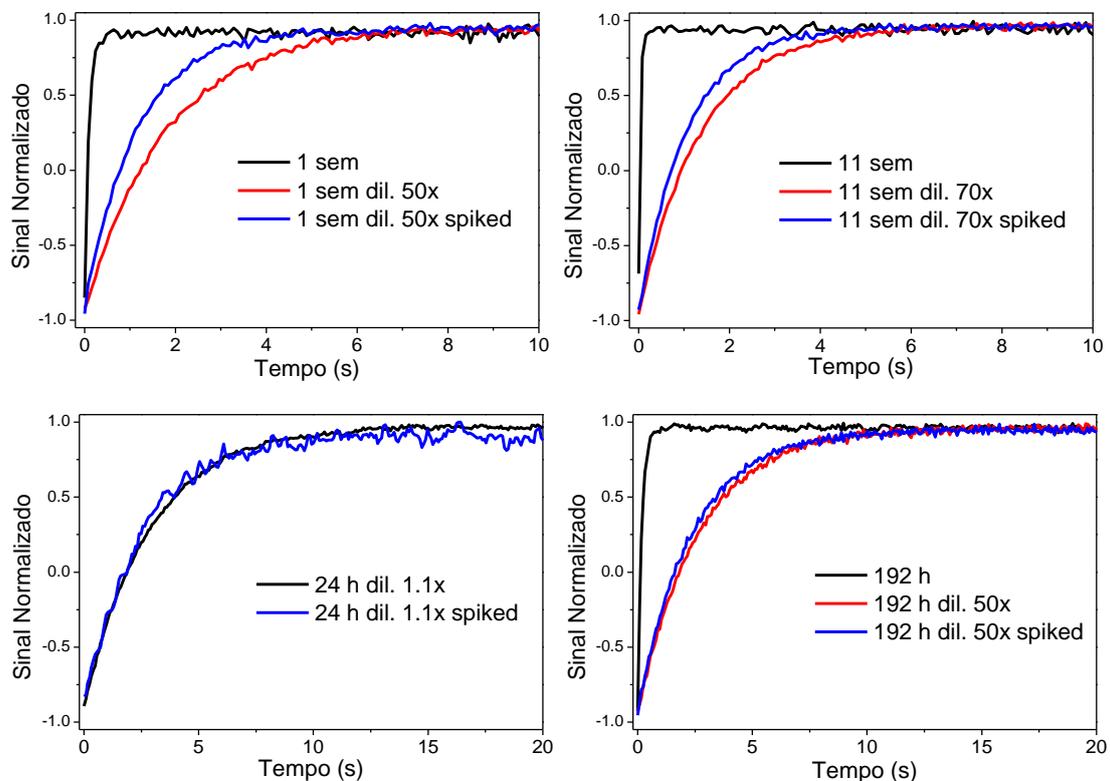


Figura 34. Curvas de relaxação longitudinal obtidas por SAFF para as amostras originais, diluídas e diluídas e fortificadas.

Tabela 10. Parâmetros da etapa de adição e recuperação.

AMOSTRA	Volume de Amostra (μL)	Volume de Padrão ^a (μL)	Volume Final ^b (μL)	T ₁ (s)	[Fe] (mg/L)	Recuperação (%)
1 sem dil.	50	0	2500	1,784	1,07	---
1 sem dil. <i>spiked</i>	50	50	2500	1,132	3,34	113,5
11 sem dil.	50	0	3500	1,365	2,28	---
11 sem dil. <i>spiked</i>	50	50	3500	1,048	3,87	111,3
24 h dil.	500	0	550	2,858	3,02	---
24 h dil. <i>spiked</i>	500	50	550	2,680	10,9	86,6
192 h dil.	50	0	2500	2,649	12,4	---
192h dil. <i>spiked</i>	50	200	2500	2,508	19,6	90,0

(a) Padrão de Fe^{3+} 100 mg.L^{-1} em HCl 0,5 M ou em tampão de acetato de sódio pH 5.

(b) Avolumado com HCl 0,5 M ou com tampão de acetato de sódio pH 5.

Para todas as amostras fortificadas observa-se uma variação na recuperação entre 10% e 13%. A *United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 1987) estabelece como aceitável uma variação no percentual de recuperação entre 75% e 125% para amostras ambientais.

A recuperação acima de 100% para os sobrenadantes oriundos das microcolunas, embora aceitável, pode indicar que, no processo de fortificação, o uso de solução de HCl 0,5 M para diluir a amostra tenha liberado alguma fração de ferro residual sob a forma de acetato de ferro, uma vez que as microcolunas de solo foram inicialmente tamponadas com 40% em massa de solução tampão de acetato. Desta forma, ao se adicionar 10 mL de HCl 0,5 M para extração do ferro, o sobrenadante coletado e filtrado pode conter uma fração íons acetato que, como visto nas curvas analíticas, reduz o poder paramagnético do ferro em relação a sua forma iônica livre (Fe^{3+}). Portanto, a diluição da amostra fortificada com ferro, levaria a detecção do ferro adicionado e também de algum ferro que antes estava complexado com o acetato.

A recuperação abaixo de 100% para as amostras de lixiviação em meio aquoso pode ser atribuída ao baixo coeficiente angular da curva analítica neste solvente associado à redução do efeito paramagnético do Fe(III) quando complexado com o acetato.

7 CONCLUSÕES

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear de bancada foi empregada tanto ao estudo morfológico quanto ao estudo quantitativo no monitoramento de lixiviação ácida de pilhas alcalinas em meio aquoso e em microcolunas de solo. Baseando-se na vantagem de não ser necessário um preparo prévio das amostras antes das análises, as microcolunas foram preparadas utilizando os próprios tubos porta-amostra.

A partir das curvas de relaxação longitudinal obtidas por SAFF foi possível detectar e quantificar o teor de ferro em meio aquoso tamponado em pH 5 simulando o efeito de uma chuva ácida. Foi obtida uma curva analítica com boa linearidade entre 1 e 40 mg.L⁻¹, embora com baixo coeficiente angular. Contudo foi possível observar um aumento acentuado na lixiviação a partir de 72 h, com o surgimento de fissuras mais profundas no invólucro de aço em face do avanço corrosivo. Com 192 h, a concentração de ferro lixiviado chegou a 1257 mg.L⁻¹.

A análise morfológica do solo nas microcolunas foi realizada através do tempo de relaxação transversal obtido por CPMG. A partir das distribuições de domínios, verificou-se que o ferro lixiviado interage preferencialmente com a fração de água mais disponível presente nos macroporos e que a água contaminada tende a se difundir com mais velocidade para os poros menores em função do tempo de liberação. A partir de 7 semanas, praticamente toda a água já se encontra nos microporos.

Através de medidas de tempo de relaxação longitudinal obtidas por SAFF, obteve-se uma curva analítica para o ferro em solução de HCl 0,5 M com boa linearidade e bom coeficiente angular entre 0,5 e 8 mg.L⁻¹. Em microcolunas de solo a lixiviação ocorre em um estágio mais acelerado até a quinta semana. Com a difusão da água para poros menores, sua menor disponibilidade tende a retardar o processo corrosivo.

As medidas de amostras fortificadas com soluções padrão de ferro em tampão de acetato de sódio e ácido acético e também em solução de HCl 0,5 M indicaram percentuais de recuperação próximos de 100%, com variações

inferiores a $\pm 15\%$, indicando que não há grande interferência de matriz, mas que a metodologia proposta pode ser aprimorada.

Por ser uma técnica seletiva para analitos paramagnéticos, a RMN de bancada não permite analisar, por meio da relaxação, metais potencialmente tóxicos que sejam diamagnéticos, além do fato de necessitar que o íon de interesse esteja, de preferência, em sua forma iônica livre, sem qualquer tipo de complexação, para a obtenção de curvas analíticas com bom coeficiente angular.

Além de ser uma ferramenta capaz de realizar estudos morfológicos, qualitativos e quantitativos, todas as medidas efetuadas neste trabalho tiveram duração aproximada de 30 s para a SAFF e 3 min para a CPMG com alíquotas de amostra de poucos microlitros, uma vez que as diluições podem ser feitas diretamente no tubo.

8 PERSPECTIVAS

Avaliação aprofundada dos parâmetros analíticos necessários para a validação do método proposto.

Aprimorar a metodologia de extração do ferro das microcolunas de solo, avaliando parâmetros como a concentração do ácido, tempo de extração e até mesmo tempo de mistura, de modo a reduzir a variação no percentual de recuperação do analito.

REFERÊNCIAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502: Rochas e Solos-terminologia. 1995.

AGOURAKIS, D. C.; CAMARGO, I. M. C. De; COTRIM, M. B.; FLUES, M. Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column. **Química Nova**, [S.l.], v. 29, n. 5, p. 960-964, 2006.

ASHQAR, A. A review of the nuclear magnetic resonance physics and application in petroleum industry. **Concepts in Magnetic Resonance**, [S.l.], 2017.

BAKHMUTOV, V. I. **Practical NMR Relaxation for Chemists**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 209 p.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. 452 p.

BAYER, J. V.; JAEGER, F.; SCHAUMANN, G. E. Proton nuclear magnetic resonance (NMR) relaxometry in soil science applications. **The Open Magnetic Resonance Journal**, [S.l.], v. 3, p. 15-26, 2010.

BLUEMICH, B. Introduction to compact NMR: a review of methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 83, p. 2-11, 2016.

BLOCH, F. Nuclear induction. **Physical review**, v. 70, n. 7-8, p. 460, 1946.

BLÜMICH, B.; HABER-POHLMEIER, S.; ZIA, W. **Compact NMR**. [S.l.] : Walter de Gruyter, 2014.

BOSCHETTI, W.; BORGES, A. R.; DUARTE, A. T.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; DE ANDRADE, J. B.; WELZ, B. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. **Analytical Methods**, [S.l.], v. 6, n. 12, p. 4247-4256, 2014.

BRYAR, T. R.; KNIGHT, R. J. Sensitivity of nuclear magnetic resonance relaxation measurements to changing soil redox conditions. **Geophysical Research Letters**, [S.l.], v. 29, n. 24, p. 50-1, 2002.

CANET, D. **Relaxometry of water-metal ion interactions**. Amsterdam: Elsevier, 2005. 484 p.
CARDOZA, L.; KORIR, A.; OTTO, W.; WURREY, C.; LARIVE, C. Applications of NMR spectroscopy in environmental science. **Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy**, [S.l.], v. 45, n. 3-4, p. 209-238, 2004.

CHAUHAN, R.; KUMAR, R.; DIWAN, P. K.; SHARMA, V. Thermogravimetric analysis and chemometric based methods for soil examination: Application to soil forensics. **Forensic Chemistry**, [S.l.], v. 17, p. 100191, 2020.

CLARIDGE, T. D. W. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry**. New York: Pergamon, 1999. 382 p. Disponível em: < <https://www.amazon.com/High-Resolution-Techniques-Organic-Chemistry-Tetrahedron/dp/0080548180> >. Acesso em: 28 mar. 2013.

COELHO, M. R., FIDALGO, E., DOS SANTOS, H. G., BREFIN, M., & PEREZ, D. (2013). Solos: tipos, suas funções no ambiente, como se formam e sua relação com o crescimento das plantas. In Embrapa Solos-Artigo em anais de congresso (ALICE). MOREIRA, FM S; CARES, JE; ZANETTI, R.; STUMER, SL O ecossistema o solo: componentes, relações ecológicas e efeitos na produção vegetal. Lavras, MG: UFLA, 2013.

COMPANYS, E.; GALCERAN, J.; PINHEIRO, J.; PUY, J.; SALAÜN, P. A review on electrochemical methods for trace metal speciation in environmental media. **Current Opinion in Electrochemistry**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 144-162, 2017.

CUCINELLI NETO, R.; RODRIGUES, E. J. R.; TAVARES, M. I. B. Single-shot measurement of solids and liquids T1 values by a small-angle flip-flop pulse sequence. **Magnetic Resonance in Chemistry**, [S.l.], 2019.

DE OLIVEIRA JUCOSKI, G.; CAMBRAIA, J.; RIBEIRO, C.; DE OLIVEIRA, J. A. Excesso de ferro sobre o crescimento e a composição mineral em *Eugenia uniflora* L. **Revista Ciência Agrônômica**, [S.l.], v. 47, n. 4, p. 720-728, 2016.

DORGERLOH, U.; BECKER, R.; NEHLS, I. Volatile hydrocarbons in contaminated soil: Robustness of fractional quantification using headspace gas chromatography-mass-spectrometry. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, [S.l.], v. 27, n. 1, p. 1-12, 2018.

ENERGIZER. Energizer - Product Safety Data Sheet - Alkaline Batteries. [S.I.], 2017. Disponível em: <<https://www.batteriesplus.com/image/sds-Energizer-Alkaline.pdf>>

FUSATI, F. Metais em Excesso no Organismo: Perigo Para Saúde. [S.I.], 2018. Disponível em: <<https://www.fusati.com.br/metais-em-excesso-no-organismo-o-perigo-para-saude/>>

GAO, J.; HELMUS, R.; CERLI, C.; JANSEN, B.; WANG, X.; KALBITZ, K. Robust analysis of underivatized free amino acids in soil by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled with electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [S.I.], v. 1449, p. 78-88, 2016.

GOMES, B. F.; LOBO, C. M. S.; COLNAGO, L. A. Monitoring Electrochemical Reactions in Situ with Low Field NMR: A Mini-Review. **Applied Sciences**, [S.I.], v. 9, n. 3, p. 498, 2019.

HAUDIN, C.; RENAULT, P.; HALLAIRE, V.; LECLERC-CESSAC, E.; STAUNTON, S. Effect of aeration on mobility of selenium in columns of aggregated soil as influenced by straw amendment and tomato plant growth. **Geoderma**, [S.I.], v. 141, n. 1-2, p. 98-110, 2007.

HARRIS, Daniel C. **Quantitative chemical analysis**. Macmillan, 2010.

JAEGER, F.; BOWE, S.; VAN AS, H.; SCHAUMANN, G. Evaluation of ¹H NMR relaxometry for the assessment of pore-size distribution in soil samples. **European Journal of Soil Science**, [S.I.], v. 60, n. 6, p. 1052-1064, 2009.

JAEGER, F.; RUDOLPH, N.; LANG, F.; SCHAUMANN, G. E. Effects of soil solution's constituents on proton NMR relaxometry of soil samples. **Soil Science Society of America Journal**, [S.I.], v. 72, n. 6, p. 1694-1707, 2008.

KAPTEIN, R.; DIJKSTRA, K.; TARR, C. A single-scan Fourier transform method for measuring spin-lattice relaxation times. **Journal of Magnetic Resonance**, [S.I.], v. 24, p. 295-300, 1976.

KOCK, F. V. C. **Análise reaxométrica para compostos de coordenação contendo íons paramagnéticos em solução**. 2017. [S.I.], 2017.

KOCK, F. V.; MACHADO, M. P.; ATHAYDE, G. P.; COLNAGO, L. A.; BARBOSA, L. L. Quantification of paramagnetic ions in solution using time

domain NMR. PROS and CONS to optical emission spectrometry method. **Microchemical Journal**, [S.I.], v. 137, p. 204-207, 2018.

LEVITT, M. H. **Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**. [S.I.] : John Wiley & Sons, 2001.

LEVITT, M. H. **Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance**. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2008. 752 p.

LOOK, D. C.; LOCKER, D. R. Pulsed NMR by Tone-Burst Generation. **The Journal of Chemical Physics**, [S.I.], v. 50, n. 5, p. 2269-2270, 1969.

MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [S.I.], v. 342, n. 2-3, p. 91-112, 1997.

MEYER, M.; BUCHMANN, C.; SCHAUMANN, G. Determination of quantitative pore-size distribution of soils with ¹H NMR relaxometry. **European Journal of Soil Science**, [S.I.], v. 69, n. 3, p. 393-406, 2018.

MITREITER, I.; OSWALD, S. E.; STALLMACH, F. Investigation of iron (III)-release in the pore water of natural sands by NMR relaxometry. **The Open Magnetic Resonance Journal**, [S.I.], v. 3, n. 2010, p. 46-51, 2010.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; DE OLIVEIRA, E.; IONASHIRO, M.; SILVA, A. Gravimetric determination of soil organic matter. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [S.I.], v. 43, n. 5, p. 475-478, 2000.

MORAES, T. B.; MONARETTO, T.; COLNAGO, L. A. Rapid and simple determination of T1 relaxation times in time-domain NMR by Continuous Wave Free Precession sequence. **Journal of Magnetic Resonance**, [S.I.], v. 270, p. 1-6, 2016.

MULLER, A. C.; MITCHELL, J.; MCDONALD, P. J. Proton nuclear magnetic resonance relaxometry. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**, CRC Press, Boca Raton, FL, [S.I.], p. 287-349, 2016.

NAVRATILOVA, J.; PRAETORIUS, A.; GONDIKAS, A.; FABIENKE, W.; VON DER KAMMER, F.; HOFMANN, T. Detection of engineered copper nanoparticles in soil using single particle ICP-MS. **International journal of**

environmental research and public health, [S.I.], v. 12, n. 12, p. 15756-15768, 2015.

PALLASSER, R.; MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. Soil carbon determination by thermogravimetrics. **PeerJ**, [S.I.], v. 1, p. e6, 2013.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700 p.

RAN, J.; WANG, C.; ZHENG, J.; OTHERS. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, [S.I.], v. 34, n. 11, p. 3113-3118, 2014.

RAO, C.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S.I.], v. 189, n. 1-4, p. 291-333, 2008.

RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, P. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, [S.I.], v. 1, n. 1, p. 57-61, 1999.

SCHMIDT, F.; DE ÁVILA FORTES, M.; WESZ, J.; BUSS, G. L.; DE SOUSA, R. O. Impacto do manejo da água na toxidez por ferro no arroz irrigado por alagamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.I.], v. 37, n. 5, p. 1226-1235, 2013.

SCHNEIDER, M.; CADORIM, H. R.; WELZ, B.; CARASEK, E.; FELDMANN, J. Determination of arsenic in agricultural soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Talanta**, [S.I.], v. 188, p. 722-728, 2018.

SMERNIK, R. J.; OADES, J. M. Effects of added paramagnetic ions on the ¹³C CP/MAS NMR spectrum of a de-ashed soil. **Geoderma**, [S.I.], v. 89, n. 3-4, p. 219-248, 1999.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical chemistry**, [S.I.], v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

UDEN, P. C. Modern trends in the speciation of selenium by hyphenated techniques. **Analytical and bioanalytical chemistry**, [S.l.], v. 373, n. 6, p. 422-431, 2002.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA. Soil Prep for Vegetable Gardens. Agriculture and Natural Resources, 2017. Disponível em: <
https://d320goqmya1dw8.cloudfront.net/files/s/integrate/food_supply/offline_content_module_live7317.v345.pdf >. Acesso em: 01 dez. 2019.

US EPA. U.S. EPA Contract Laboratory Program statement of work for inorganic analysis, multi-media, multi-concentration. SOW No.788. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1987.

VIEIRA, M. A.; GRINBERG, P.; BOBEDA, C. R.; REYES, M. N.; CAMPOS, R. C. Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S.l.], v. 64, n. 6, p. 459-476, 2009.

VOLD, R. L., WAUGH, J. S., KLEIN, M. P., PHELPS, D. E. (1968). Measurement of spin relaxation in complex systems. **The Journal of Chemical Physics**, 48(8), 3831-3832.

WOLFF, E. Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês. [S.l.], 2001.

WU, S. 1D and 2D NMR Experiment Methods, Emory University, [S.l.], 2011. Disponível em: <
https://www.emory.edu/NMR/mysite06/NMR%20Course/all_book_041410.pdf >. Acesso em: 01 dez. 2019.

XARÁ, S. M.; DELGADO, J. N.; ALMEIDA, M. F.; COSTA, C. A. Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. **Waste Management**, [S.l.], v. 29, n. 7, p. 2121-2131, 2009.

YÜKSELIR, M. How a Canadian engineer fuelled the battery industry. **The Globe and Mail**, 2017. Disponível em: <
<https://www.theglobeandmail.com/news/national/canada-150/how-a-canadian-engineer-revolutionized-the-battery-industry/article33465448/> >. Acesso em: 30 nov. 2019.

ZHANG, C.; LI, P.; ZHANG, Y.; LU, F.; LI, W.; KANG, H.; XIANG, J.; HUANG, Y.; LIU, R. Hierarchical porous structures in cellulose: NMR relaxometry approach. **Polymer**, [S.l.], v. 98, p. 237-243, 2016.