

Resumo

A contaminação de solos é um problema bastante actual e complexo devido ao elevado número de variáveis envolvidas, como sejam a estrutura do solo, as condições climáticas e o elevado número de contaminantes existente. É na consolidação da ideia de que devemos tratar do nosso ecossistema, antes que seja tarde demais, que este trabalho se insere, procurando desenvolver uma técnica "amiga do ambiente" que permita a descontaminação de solos.

O principal objectivo deste trabalho é realizar um estudo preliminar sobre a aplicabilidade da técnica de extracção com dióxido de carbono supercrítico à remoção de pesticidas de solos contaminados. A tese está dividida em seis capítulos, cujo conteúdo se passa a descrever sumariamente.

No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução à temática da descontaminação de solos, analisando a sua estrutura e complexidade, apresentando as diversas técnicas de descontaminação existentes, e enumerando alguns dos contaminantes mais frequentes. As vantagens e desvantagens das diferentes técnicas e a complexidade que envolve a sua escolha, atendendo aos diferentes tipos de técnicas e aos contaminantes possíveis, são também discutidas neste capítulo.

No segundo capítulo abordamos de forma breve a contaminação do solo com pesticidas e o aumento do consumo de pesticidas em Portugal. Analisam-se em particular as S-triazinas que são a classe a que pertence o pesticida que vai ser estudado neste trabalho, a atrazina, que por sua vez é também alvo de um estudo mais aprofundado. Neste capítulo é igualmente apresentada a técnica de descontaminação de solos escolhida: a extracção com dióxido de carbono supercrítico, sendo inicialmente efectuado um breve resumo da história dos fluidos supercríticos e da extracção supercrítica, e em seguida apresentados os seus fundamentos. O capítulo finaliza com a análise da aplicação da extracção supercrítica à remoção da atrazina.

No terceiro capítulo descreve-se em detalhe o sistema de extracção utilizado, incluindo o projecto do extractor que foi usado para a realização deste estudo. Descreve-se ainda de forma pormenorizada o procedimento experimental adoptado para realização das experiências.

No quarto capítulo é feito um brevíssimo resumo das diferentes técnicas analíticas existentes. Em seguida, efectua-se uma descrição mais pormenorizada da técnica de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), que foi a técnica analítica usada neste trabalho, definindo-se os valores óptimos dos parâmetros da técnica analítica.

No quinto capítulo, após uma breve descrição da optimização experimental que se teve de efectuar quer a nível da técnica analítica, quer a nível do sistema de extracção supercrítica utilizado, apresentam-se os resultados obtidos para os vários ensaios de extracção supercrítica realizados. Nestes ensaios o solo foi substituído por uma matriz sólida composta de areia de duas granulometrias diferentes, que foi impregnada com atrazina e submetida a um processo descontínuo de extracção com dióxido de carbono supercrítico. Os ensaios de extracção realizaram-se à temperatura de 40°C e à pressão de 21,5 MPa, e tiveram a duração de duas horas.

No capítulo seis, resumem-se as principais conclusões deste trabalho e apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros nesta área.

A principal conclusão deste trabalho, independentemente do seu carácter preliminar, é que a extracção com dióxido de carbono supercrítico é uma técnica promissora para a descontaminação de solos com pesticidas, tendo permitido obter extracções de atrazina entre os 96 e 98,8 %.

Abstract

Soil contamination is a quite actual and complex problem due to the number of variables involved, such as soil structure, climatic conditions and the huge number of existing contaminants. Is in the consolidation of the idea that we must treat our ecosystem, before it is too late, that this work appears, aiming to develop an "environmental friendly" technique for soil decontamination.

The main goal of this work is to carry out a preliminary study on the applicability of the technique of extraction with supercritical carbon dioxide to the removal of pesticides from contaminated soils. The thesis is divided in six chapters, whose contents are summarized below.

In the first chapter a brief introduction to the subject of soil decontamination is given, analysing its structure and complexity, presenting the various decontamination techniques that exist, and enumerating some of the most frequent contaminants. The advantages and disadvantages of the different techniques and the complexity involving their choice, having in consideration the different types of techniques and the possible contaminants, are also discussed in this chapter.

In the second chapter the decontamination of soils with pesticides and the increase of consumption of pesticides in Portugal are briefly discussed. A special attention is given to the S-triazines which is the family of pesticides to which belongs the pesticide to be study in this work, atrazine, which, in turns, is also study in some depth. In this chapter is also described the chosen technique for soil decontamination: extraction with supercritical carbon dioxide, being given a brief summary of the history of supercritical fluids and supercritical extraction, followed by their basis. The chapter ends with an analysis of the applicability of supercritical extraction to the removal of atrazine.

The third chapter gives a detailed description of the extraction system, including the design of the extractor used in this study. The experimental procedure followed is also described in detail.

In the fourth chapter is given a brief summary of the existing analytical techniques. This is followed by a detailed description of the technique of High Performance Liquid Chromatography (HPLC), which was the technique used in this work, and the definition of the optimum values for the parameters of the analytical technique.

In the fifth chapter, after a brief description of the experimental optimization that had to be done concerning the analytical technique and the supercritical extraction system used, the results for the different supercritical extractions experiments are given. In these experiments the soil was replaced by

a solid matrix of sand with two different granulometries, which was impregnated with atrazine and submitted to a batch process of extraction with supercritical carbon dioxide. The experiments were carried out at 40°C and 21,5 MPa, being the extraction time of two hours.

In the sixth chapter, a summary of the main conclusions of this work is given, and some suggestions for future work in this area are presented.

The main conclusion that can be withdrawn from this work, independently of its preliminary character, is that extraction with supercritical carbon dioxide is a promising technique for the decontamination of soils with pesticides, having attained an extraction of atrazine between 96 and 98.8 %.