



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Teresa Cândida Barbosa Castelo Grande Edmond Augusto

Estudo da Aplicação da Extracção Supercrítica à Remoção de Pesticidas de Solos Contaminados



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Estudo da Aplicação da Extracção Supercrítica à Remoção de Pesticidas de Solos Contaminados

Teresa Cândida Barbosa Castelo Grande Edmond Augusto

Licenciada em Engenharia Química

Pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação elaborada para a satisfação parcial
dos requisitos do grau de

Mestre em Engenharia do Ambiente

Pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

(Área de especialização de Tratamento de Águas e Águas Residuais)

Dissertação realizada sob a supervisão do

Doutor Domingos Barbosa

Professor do Departamento de Engenharia Química da

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Maio de 2004

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 78 217
CDU 628(043)
Data 9 / 9 / 2004

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 %.

Prefácio

O crescimento demográfico que se continua a verificar, principalmente nos países em vias de desenvolvimento, requer uma produção agrícola cada vez mais intensiva. Por outro lado, a sociedade consumista moderna gera cada vez maiores quantidades de desperdícios. Se o primeiro problema leva a uma utilização excessiva de fertilizantes e pesticidas, que pelas mais variadas razões acabam por contaminar os solos e entrar na cadeia alimentar tornando-se numa ameaça para a saúde pública, o consumo excessivo leva à produção de desperdícios que não sendo convenientemente tratados irão também acabar por contaminar o solo.

Até muito recentemente havia a noção quase generalizada que o solo tinha uma capacidade quase infinita para absorver e transformar o material nele depositado. Contudo, o ritmo crescente, quase vertiginoso, de produção de resíduos pela nossa sociedade actual, demonstrou que tal não é o caso. O impacto visual que a contaminação do solo por toda a espécie de resíduos nos causa, pode ser visto como um “grito de socorro” lançado pela Terra, para o Homem procurar novas técnicas e soluções que permitam prevenir e eliminar mais eficientemente os estragos que ele tem vindo a causar a esse recurso natural tão importante, que é o solo.

Este trabalho procura dar uma pequena contribuição para a resolução deste grave problema, analisando a aplicabilidade de uma técnica “amiga do ambiente” à descontaminação de solos, em particular, à remoção de pesticidas de solos contaminados. A técnica analisada é a extração supercrítica com dióxido de carbono que reúne todas as condições para se tornar numa técnica de futuro na área do ambiente.

Em Portugal, como na maioria dos países, a aplicação da extração supercrítica à área do ambiente só recentemente tem dados os seus primeiros passos, pretendendo este trabalho proporcionar um melhor conhecimento desta técnica e alargar a sua área de aplicabilidade.

Desde pequena,
ele era meu Adamastor,
aquele que eu tinha de
enfrentar, confrontar
e no entanto, era tudo que
desejava ter e ser...

Esse ser que foi sempre
o meu herói...
Quando já não acreditamos
em heróis...
Esse ser que foi meu amigo,
Quando julgamos já não ter
nenhum...

Esse ser que foi o mundo para
mim, foi o mar, o céu, a lua e
as estrelas que à noite me
faziam sonhar....

É desse ser
que sinto a falta,
desse ser puro e único,
que para mim foi, é e sempre
será o meu ponto de
referência

É como aquele gato que
ensinou o pássaro a voar e
quando este olhou
Para baixo, ele já lá não
estava....

Mas em cada bater de asas,
em cada lugar em que voar,
ele se lembrará,
sempre dele, porque afinal ele
era e é: a razão porque ele
voa....
Assim és tu para mim
meu pai.....

TCG

Faz algum tempo que partiste,
E no entanto parece que foi
hoje...

Sinto-te em tudo que faço, em
cada lufada de ar que respiro,
e penso que é impossível que
te tenhas ido embora....

Deixaste tanto por explicar,
tantas coisas por ensinar...

Porquê?!
Penso que um dia,
tu mesma me responderás??!!

Mas até lá existe no ar,
este sentimento de perda
Sem conseguir entender,
Estas idas sem voltas....

Fiz tantos planos
para ti e para mim,
Tanta coisa por partilhar,
tanto amor para dar....

Hoje sei que por muitos anos
que viva.
Nunca entenderei esta partida,
tão brusca e tão repentina
que foste obrigada a fazer...

Sei que nada, nem mesmo
este tempo de espera,
de um novo reencontro
entre nós...
Nos poderá impedir de sentir,
este amor incondicional
de mãe e filha....

TCG

Penetrei naquele mundo
mágico e imaginário,
Sem saber o que iria
encontrar....

Fui dar a um monte,
Em que a natureza vivia,
em paz com Deus e
com os homens....
No cimo de um rochedo,
Vi o ser mais belo que
Eu poderia imaginar
Que existisse...
Seu cabelo esvoaçava ao
sabor do vento,
parecendo tiras de prata ao
lunar....

Seu rosto era de tal forma,
doce e meigo que não pude
Resistir ao impulso
e beijá-lo...
Mas ao beijar seu rosto,
o sabor que tive foi a mar, a
água salgada...
Dos seus olhos bondosos e
lindos, brotavam longas gotas
de mar,
O meu ser chorava!!!
O que será que te fez tão
triste, seria só curiosidade ou
carinho que me fez
perguntar?!
Foi então que ele virou seu
rosto e a sua expressão era de
tal tristeza, como se o mundo
tivesse colocado toda a sua
dor neste rosto tão doce...
Ele apenas sorriu
e me disse:
“Demoraste tanto,
julguei que nunca mais
chegavas...”

TCG

Demoraste tanto a chegar,
mas valeu a pena ter esperado
por ti...
Paulo, se soubesse que te iria
encontrar, esperaria por toda
a eternidade...
Só para te ter a meu lado...
Nem que fosse só por breves
momentos....

Senhor, fazei de mim um instrumento da vossa paz!

Onde houver ódio, que eu leve o amor,
onde houver ofensa, que eu leve o perdão,
onde houver discórdia, que eu leve a união,
onde houver dúvida, que eu leve a fé;
onde houver erro, que eu leve a verdade,
onde houver desespero, que eu leve a esperança,
onde houver tristeza, que eu leve a alegria,
onde houver trevas, que eu leve a luz!

Ó mestre, fazei com que procure mais consolar, que ser consolado,
compreender que ser compreendido, amar que ser amado.
Pois é dando que se recebe, perdoando que se é perdoado
e morrendo que se vive para a vida eterna. *Ámen.*

Oração de São Francisco de Assis

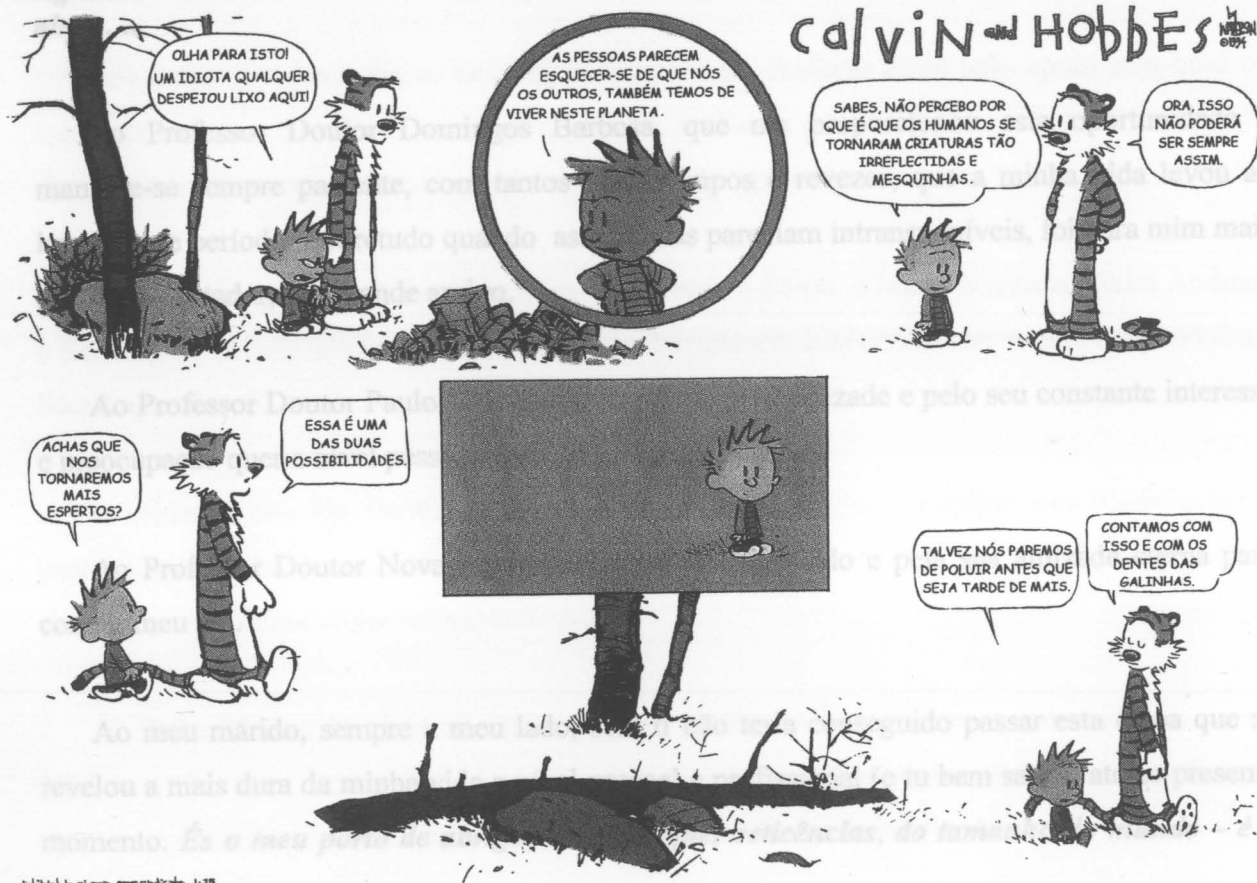
Desta vida o único bem que levamos connosco e que perdura para sempre,

é a “*qualidade de amor*” que damos....

Obrigada, senhor por me fazeres entender isso....

HÁ QUEM PENSE: OS

calvin & hobbes POR BILL WATTERSON TRADUÇÃO DE HELENA GUBERNATIS

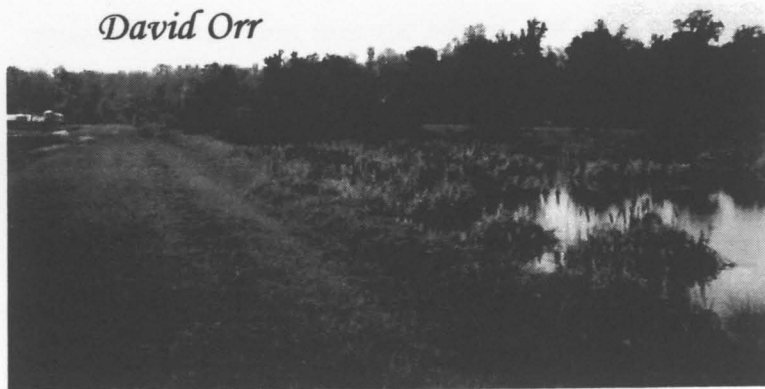


Retirado do Jornal "O Público"

EMBORA EU ACREDITE QUE:

*"Quando curamos a terra,
curamo-nos a nós próprios"*

David Orr



AGRADECIMENTOS

Agradecer é um momento único, em que tentamos exprimir um pouco daquilo que nos vai na alma.....

Ao Professor Doutor Domingos Barbosa, que me proporcionou esta oportunidade e manteve-se sempre paciente, com tantos contratempos e revezes, que a minha vida levou ao longo deste período. Sobretudo quando as barreiras pareciam intransponíveis, foi para mim mais que um orientador, um grande amigo.

Ao Professor Doutor Paulo Monteiro pelo apoio, pela amizade e pelo seu constante interesse e preocupação quer a nível pessoal, quer a nível profissional.

Ao Professor Doutor Novais Barbosa pelo apoio prestado e pela sua amizade eterna para com o meu pai.

Ao meu marido, sempre a meu lado, sem ti não teria conseguido passar esta etapa que se revelou a mais dura da minha vida a nível pessoal e profissional (e tu bem sabes) até ao presente momento. *És o meu porto de abrigo, sem qualquer reticências, do tamanho do mundo – é o meu amor.*

Aos meus pais que embora não estando presentes neste momento, foram uma peça fundamental no mecanismo de arranque deste projecto. À minha mãe que foi sempre *uma luz* a iluminar e a alegrar a vida de todos que com ela viveram. Jamais te esquecerei, irás iluminar sempre o meu caminho. Ao meu pai (*meu herói*) que sempre acreditou e fez-me acreditar em mim mesma, e neste projecto que começou a dois.... A ti pai não sei que dizer... Enfim conseguimos!

Para cá chegar precisei de passar várias etapas com a ajuda dos meus pais, e em certas alturas da minha irmã Camy, sem a qual teria sido muito mais difícil ter ultrapassado certos obstáculos. Camy, obrigada por teres acreditado, que conseguiria ultrapassar aqueles momentos tão “difíceis” (durante a licenciatura), e como nunca te consegui agradecer - *o meu muito obrigada.*

Aos pais do meu marido, Dr^a Marina Augusto e Dr. Mário Augusto, por acreditarem em mim e me acarinharem dessa forma tão doce, tão maternal e paternal. Pelo seu apoio que se revelou indispensável na minha vida.

Aos meus grandes amigos, D. Angela Vieira e Sr. Adriano Pires pelo apoio sem hora ou local marcado, sempre de braços abertos para me acolher e por terem preenchido um espaço que ficou a certa altura da minha vida vazio e que eu tanto precisava.

Ao casal amigo, Ruy Talles Henriques D'Andrade e Sousa e Maria Manuela Vieira Andrade e Sousa pela hospitalidade e a amizade ao receber-me em Lisboa durante o curso de HPLC na Soquímica.

À minha prima Ida Baptista pelo seu apoio e por me fazer acreditar que ainda existem pessoas assim, tão doces, boas e sinceras. Ao meu primo José Barroso Castelo Grande, que sempre me acarinhou como um segundo pai.

Ao Padre Marcos do Mosteiro de Singeverga (OSB) (que me tem acompanhado desde o meu baptismo, do meu casamento e até ao presente momento) por me ajudar espiritualmente, dando-me conselhos e a sua amizade em momentos tão duros da minha vida.

Aos meus colegas de mestrado que faziam parte da “corja”: à Dr^a. Irene Marques (“mãezinha”), ao Eng^o João Guimarães (“paizinho”), à Eng^a Helena Neves e à Eng^a Cláudia Ramos, obrigada por tanto companheirismo e amizade. Irene, David e João é bom saber o que é uma amizade com que posso contar nas horas mais duras da vida.

À Sílvia pela tagarelice, carinho e amizade que nos uniu e une em tempos difíceis e não só. Ao João Paulo que embora estando mais ausente revela-se sempre um amigo constante. Aos amigos não referidos, mas que sabem, que estão presentes em todos os dias da minha vida.

Às “*minhas*” crianças do bairro do Seixo, que me ensinaram que devemos ter sempre o coração de uma criança, pronto para dar e a receber, e nunca deixarmos de ser humildes e caridosos.

Aos funcionários da FEUP, que para mim foram mais que isso, colegas e companheiros, à Dona Rosa Ramos, ao Sr. Meireles, ao Sr. Serafim Pereira, ao Sr. Sousa Vale, ao Eng^o Luís Carlos Matos e muito especialmente à Dona Maria José Mota e à Elisa Almeida.

À Dona Branca Saldanha dos Serviços de Pós-graduação pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis que passei ao longo deste mestrado.

À Professora Doutora Margarida Bastos agradeço a disponibilização de alguns meios laboratoriais.

À empresa Avelino Mota S.A., particularmente ao Sr. Avelino pela sua rápida, amável e atenciosa colaboração na resolução de problemas como: o *design* do extractor e a vedação deste.

Ao Engenheiro David Gomes pela sua ajuda na resolução de problemas na aquisição de dados do aparelho analítico HPLC modelo HP 1050, e ainda pelas explicações, pela ajuda no AUTO-CAD e essencialmente pela amizade.

Ao Engenheiro António Viana (CICA) pela rápida disponibilização de um *Pentium I* para a actualização do equipamento analítico.

Ao Engenheiro José Cruz da Empresa Soquímica pelos seus prestáveis e amáveis aconselhamentos na resolução de problemas do aparelho analítico HPLC modelo HP 1050.

Agradeço os meios financeiros disponibilizados pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, a Fundação Calouste Gulbenkian e ao Professor Doutor Fernando Concha para a deslocação e participação em algumas conferências ao longo deste mestrado.

A todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

E finalmente a Deus, que me proporcionou e espero continuar a proporcionar grandes vitórias na vida.

*Esta tese é dedicada
À memória dos meus pais e
a ti Paulo.*

ÍNDICE

	Página
1 – DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS	1
1.1 – Introdução	1
1.2 – O Solo	3
1.3 – Principais Fontes de Contaminantes	6
1.4 – Técnicas de Descontaminação de Solos	7
1.4.1 – Confinamento/Isolamento	8
1.4.2 – Técnicas Biológicas	10
1.4.3 – Técnicas Físico-Químicas	16
1.4.4 – Técnicas Térmicas	21
1.4.5 – Técnicas Especiais	25
2 – EXTRACÇÃO DA ATRAZINA DE SOLOS POR EXTRACÇÃO SUPERCRÍTICA	31
2.1 – Contaminação do Solo com Pesticidas	31
2.2 – Triazinas	35
2.2.1 – Atrazina	39
2.3 – Fluidos Supercríticos e Extracção Supercrítica	43
2.3.1 – História	43
2.3.2 – Fundamentos dos Fluidos Supercríticos	45
2.3.3 – Fundamentos da Extracção Supercrítica	52
2.4 – Aplicação da Extracção Supercrítica a Matrizes Sólidas	55
2.5 – Aplicação da Extracção Supercrítica na Extracção da Atrazina	61
3 – INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DA EXTRACÇÃO	65
3.1 – Sistemas de Extracção	65
3.2 – Descrição da Instalação Experimental	65
3.3 – Procedimento Experimental	71

4- TÉCNICA ANALÍTICA	75
4.1 – Introdução	75
4.2 – HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho	75
4.2.1 – Fase Estacionária	77
4.2.2 – Fase Móvel	79
4.2.3 – Detectores	81
4.2.4 – Análise Qualitativa e Quantitativa	82
4.3 – Produtos Químicos, Reagentes e Equipamentos Utilizados	83
4.4 – Desenvolvimento da Técnica	83
4.4.1 – Parâmetros da Técnica Analítica	88
4.4.2 – Parâmetros a Definir para Validação do Método de Análise – HPLC	89
 5 – ENSAIOS DE EXTRACÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	 92
5.1 – Procedimento Experimental	92
5.2 – Resultados e Discussão de Resultados	96
5.2.1 – Curvas de Calibração	96
5.2.2 – Experiências de Extracção Supercrítica de Atrazina	100
5.2.3 – Análise de Erros	133
 6- CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	 135
6.1 – Conclusões	135
6.2 – Trabalho Futuro	135
 REFERÊNCIAS	 137
 ANEXOS	
Anexo A – Técnicas de tratamento de solos contaminados	149
Anexo B – Tipo de contaminantes tratados por algumas técnicas	150
Anexo C – Análise económica de diferentes processos de remoção de PCB's e PAH's	151

Anexo D – Determinação do comprimento de onda óptimo a utilizar na técnica analítica	152
Anexo E – Determinação do eluente óptimo para a técnica analítica	153
Anexo F – Determinação da influência da utilização de composições iguais para o eluente/ solvente	155
Anexo G – Determinação do caudal óptimo a utilizar na técnica analítica	157
Anexo H – Verificação da presença de atrazina no extracto	158
Anexo I – Preparação das soluções e das amostras utilizadas nas experiências	160
Anexo J – Soluções da curva de calibração e curva de calibração interna do HPLC	161

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
Figura 1.1 – Ciclo Hidrológico.	2
Figura 1.2 – Perfil de um solo e suas camadas (incluindo um exemplo real).	3
Figura 1.3 – Zonas (horizontes) do perfil de um solo.	5
Figura 1.4 – Esquema geral dos passos tomados para a avaliação de solos contaminados.	8
Figura 1.5 – Configuração de uma barreira de contenção e corte seccional.	9
Figura 1.6 – Construção da uma barreira de bentonite-solo.	10
Figura 1.7 – Esquema de funcionamento de uma barreira permeável reactiva.	10
Figura 1.8 – Sistema de remediação de solos por Eiras Biológicas.	11
Figura 1.9 – Sistema de remediação de solos por Técnicas agrarias.	11
Figura 1.10 – Sistema geral da técnica de Bio-ventilação combinado com sistema de extracção de vapor.	12
Figura 1.11 – Sistema de Bio-arrastamento.	12
Figura 1.12 – Esquema geral da técnica de Bioreabilitação.	13
Figura 1.13 – Esquema geral do processo de Fito-remediação.	14
Figura 1.14 – Esquema geral da Atenuação natural.	14
Figura 1.15 – Esquema geral da técnica de ventilação de solos contaminados (SVE).	16
Figura 1.16 – Esquema geral da técnica de Arrastamento com ar (usualmente designada por <i>Airsparging</i>) para tratamento de solos	17
Figura 1.17 – Esquema geral da decloração (dehalogenação), incluindo-se um exemplo de uma reacção de substituição nucleófila.	18
Figura 1.18 – Esquema simplificado da técnica <i>in-situ</i> de lavagem de solos.	18
Figura 1.19 – Esquema simplificado da técnica <i>ex-situ</i> de lavagem de solos.	19
Figura 1.20 – Sistema de solidificação/estabilização <i>in-situ</i> .	20
Figura 1.21 – Esquema simplificado da técnica de extracção por solvente.	20
Figura 1.22 – Planta de um sistema de incineração, com as diferentes correntes existentes.	23
Figura 1.23 – Esquema geral do funcionamento da técnica da adsorção térmica e imagens de unidades fixa e móvel.	24

Figura 1.24 – Técnica de vitrificação: a) Esquema do funcionamento da aplicação <i>ex-situ</i> ; b) um esquema geral da aplicação <i>in-situ</i> ; c) um exemplo da aplicação da técnica <i>in-situ</i> em solo contaminado.	25
Figura 1.25 – a) Esquema geral da electrocinética <i>in-situ</i> ; b) esquema do movimento dos contaminantes; c) esquema geral em que são apresentados os fenómenos que ocorrem neste processo.	27
Figura 1.26 – a) esquema geral da aplicação da técnica de plasma na descontaminação de solos; b) exemplo de tocha de plasma (equipamento).	28
Figura 1.27 – Esquema geral de um sistema de extracção supercrítico e um esquema geral das interacções que tem lugar entre o fluido supercrítico e o contaminante.	29
Figura 2.1 – Ciclo dos pesticidas no meio ambiente.	32
Figura 2.2 – Vendas de pesticidas em Portugal desde 1991 até 1998.	34
Figura 2.3 – Perfil do sector da agricultura [adaptado do (R.E.A.,2001)].	34
Figura 2.4 – Estrutura esquemática das S-triazinas (sendo cada grupo substituinte R1, R2 e R3 listado na tabela 2.1).	36
Figura 2.5 – Reacções e movimentos de compostos químicos (herbicidas) no solo.	37
Figura 2.6 – Esquema geral do comportamento dos pesticidas no ambiente.	38
Figura 2.7 – Estrutura da atrazina e dos seus quatro subprodutos principais.	42
Figura 2.8 – Diagrama pressão/temperatura para uma substância pura.	46
Figura 2.9 – Experiência de Cagniard de la Tour em que o menisco entre o líquido e o gás desaparece.	47
Figura 2.10 – Fotografias das diferentes fases descritas na figura 2.9.	47
Figura 2.11 – Diagrama da pressão reduzida <i>versus</i> densidade reduzida para uma substância pura.	48
Figura 2.12 – Solubilidade do naftaleno em CO ₂ em função da temperatura e da pressão de CO ₂ puro.	49
Figura 2.13 – Influência da pressão e da temperatura na densidade do CO ₂ .	50
Figura 2.14 – Solubilidade do naftaleno em CO ₂ .	50
Figura 2.15 – Esquema simplificado da extracção supercrítica.	52
Figura 3.1 – Diagramas técnicos e representação tridimensional do extractor, do sistema de vedação e da célula de extracção.	66

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
Figura 3.2 – Fotografia do extractor	67
Figura 3.3 – Diagrama da instalação experimental utilizada neste trabalho, para obter a extracção de pesticidas de solos.	68
Figura 3.4 – Esquema da válvula HPLC de 6-vias e sete saídas (posição 1 activa).	70
Figura 3.5 – O sistema de vedação (arca congeladora) da instalação.	71
Figura 4.1 – Esquema geral dos componentes de um HPLC.	77
Figura 4.2 – Espectro de absorção do UV para atrazina em metanol:água (6:4).	85
Figura 4.3 – Modelo HP1050 utilizado na técnica analítica.	88
Figura 4.4 – Procedimento diário para verificação da calibração e recalibração.	89
Figura 4.5 – Representação gráfica da precisão e exactidão.	91
Figura 5.1 – Curva de calibração do metanol (intercepção com o eixo das ordenadas livre).	97
Figura 5.2 – Curva de calibração do metanol (intercepção com o eixo das ordenadas nulo).	98
Figura 5.3 – Curva de calibração do acetonitrilo (intercepção com eixo das ordenadas livre).	99
Figura 5.4 – Curva de calibração do acetonitrilo (intercepção com eixo das ordenadas nulo).	99
Figura 5.5 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de <i>extracção</i> <i>parcelar</i> da 1ª experiência.	102
Figura 5.6 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de <i>extracção</i> <i>parcelar</i> da 1ª experiência.	102
Figura 5.7 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> da 2ª experiência.	106
Figura 5.8 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de <i>extracção</i> <i>parcelar</i> da 2ª experiência.	106
Figura 5.9 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> , sendo destacados em cada ponto o tipo de solvente utilizado da 2ª experiência.	107
Figura 5.10 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de <i>extracção</i> <i>parcelar</i> , sendo destacados em cada ponto o tipo de solvente utilizado da 2ª experiência.	107

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
Figura 5.11 – Quantidade de atrazina (miligramas) recolhida em cada lavagem final da 2ª experiência.	110
Figura 5.12 – Quantidade de atrazina (%) recolhida em cada lavagem final da 2ª experiência.	110
Figura 5.13 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> da 3ª experiência.	114
Figura 5.14 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> da 3ª experiência.	115
Figura 5.15 – Quantidade de atrazina (miligramas) recolhida em cada lavagem final da 3ª experiência.	117
Figura 5.16 – Quantidade de atrazina (%) recolhida em cada lavagem final da 3ª experiência.	117
Figura 5.17 – Curvas de calibração do metanol e do acetonitrilo (intercepção com o eixo das ordenadas nulo).	121
Figura 5.18 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> e para cada experiência.	122
Figura 5.19 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> e para cada experiência.	122
Figura 5.20 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> e em cada experiência, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.	123
Figura 5.21 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de <i>extracção parcelar</i> e em cada experiência, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.	123
Figura 5.22 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada experiência, nos processos de <i>extracção parcelar</i> comuns aos dois tipos de solvente utilizados.	124
Figura 5.23 – Recuperação da atrazina (%) em cada experiência, nos processos de <i>extracção parcelar</i> comuns aos dois tipos de solvente utilizados.	124
Figura 5.24 – Quantidade de atrazina (%) recuperada em cada experiência.	125
Figura 5.25 – Quantidade de atrazina (miligramas) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada.	125

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
Figura 5.26 – Quantidade de atrazina (%) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada.	127
Figura 5.27 – Quantidade de atrazina (miligramas) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.	128
Figura 5.28 – Quantidade de atrazina (percentagens) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.	128
Figura 5.29 – Quantidade de atrazina (%) extraída em cada experiência.	129
Figura 5.30 – Quantidade de atrazina (%) extraída em cada experiência (ampliação da figura 5.29 na zona relevante).	130
Figura 5.31 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função da percentagem de areia de granulometria mais elevada.	132
Figura 5.32 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função da quantidade inicial de atrazina.	133
Figura 5.33 – Esquema geral dos passos que percorre a atrazina.	133
Figura D.1 – Figura de uma injeção (“corrida”) no equipamento de análise HP 1050 nos três comprimentos de onda inicialmente seleccionados.	152
Figura E.1 – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. Condições de Operação: (90/10) (v/v) MeOH/H ₂ O, q= 0.7 ml/min, T=24±2°C, Conc~5,0 mg/L (dissolvida em MeOH) puro).	153
Figura E.2 – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. Condições de Operação: (85/15) (v/v) MeOH/H ₂ O, q= 0.7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (dissolvida em MeOH) puro).	153
Figura E.3 – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. Condições de Operação: (80/20) (v/v) MeOH/H ₂ O, q= 0.7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (dissolvida em MeOH).	154

- Figura F.1** – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. **Condições de Operação:** (80/20) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0.7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (eluente igual ao solvente puro). 155
- Figura F.2** – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. **Condições de Operação:** (70/30) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0.7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (eluente igual ao solvente puro). 155
- Figura F.3** – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. **Condições de Operação:** (60/40) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0.7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (eluente igual ao solvente puro). 156
- Figura G.1** – Figura de uma injeção de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. **Condições de Operação:** (70/30) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0,7 ml/min, T=24±2°C, Conc~20,0mg/L (solvente MeOH puro). 157
- Figura G.2** – Figura de uma injeção de atrazina de concentração conhecida aos 230nm. **Condições de Operação:** (70/30) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0,5 ml/min, T=24±2°C, Conc~20,0 mg/L (solvente MeOH puro). 157
- Figura H.1** – Figura de uma injeção (“corrida”) de extracto para detectar a presença da atrazina (de concentração desconhecida) aos 230nm. **Condições de operação:** Q=0,7ml/min., T=30°C, eluente=80/20 [(v/v)(MeOH/H₂O)] Tr=4,71 (pequena variação no T_R tabelado (5,056), devido a temperatura de 30°C). 158
- Figura H.2** – Figura de uma injeção (“corrida”) de extracto para detectar a presença da atrazina (de concentração desconhecida) aos 230nm. **Condições de operação:** Q=0,7ml/min., T=30°C, eluente=70/30 [(v/v)(MeOH/H₂O)] Tr=6,77 (pequena variação no T_R tabelado (7,088), devido a temperatura de 30°C). 158

- Figura H.3** – Figura de uma injeção (“corrida”) de extracto para detectar a presença da atrazina (de concentração desconhecida) aos 230nm. **Condições de operação:** Q=0,7ml/min., T=30°C, eluente=60/40 [(v/v)(MeOH/H₂O)] Tr=10,37 (pequena variação no T_R tabelado (11,756), devido a temperatura de 30°C). 159
- Figura J.1** – Recta de calibração Interna do HPLC a incluir ordenada na origem. 161
- Figura J.2** – Recta de calibração do HPLC com intercepção na origem das coordenadas. 162

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
Tabela 1.1 – Características a estudar para decisão sobre a técnica de descontaminação de solos a aplicar.	5
Tabela 1.2 – Matérias usadas na construção das barreiras Passivas.	9
Tabela 1.3 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação biológicas.	15
Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação físico-química.	21
Tabela 1.5 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação térmicas.	26
Tabela 1.6 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação especiais.	30
Tabela 2.1 – Alguns dos grupos funcionais substituintes presentes nas S-triazinas.	36
Tabela 2.2 – Algumas características da atrazina.	40
Tabela 2.3 – Temperaturas e pressões críticas de algumas substâncias puras.	45
Tabela 2.4 – Comparação de valores de propriedades físicas para um fluído no estado líquido, gasoso e supercrítico	51
Tabela 2.5 – Vantagens dos FSC.	52
Tabela 4.1 – Algumas das técnicas analíticas existentes mais usadas.	75
Tabela 4.2 – Fase estacionária <i>versus</i> tipos de grupos ligados a sílica.	78
Tabela 4.3 – Alguns exemplos de diferentes grupos ligados à sílica (fase reversa).	79
Tabela 4.4 – Imiscibilidade de alguns solventes usados em HPLC.	80
Tabela 4.5 – Frequência relativa de uso de alguns solventes de HPLC.	80
Tabela 4.6 – Forças de eluição de solventes usados em HPLC.	81
Tabela 4.7 – Reagentes usados na técnica analítica e na extracção supercrítica.	83
Tabela 4.8 – Equipamento usado na técnica analítica.	84
Tabela 4.9 – Variação da composição da fase móvel (solvente de diluição é MeOH puro).	87
Tabela 4.10 – Variação da composição da fase móvel (solvente de diluição com composição igual à fase móvel).	87
Tabela 5.1 – Concentrações de Metanol e respectivas áreas médias dos picos que produzem em cromatogramas de HPLC.	97

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
Tabela 5.2 – Concentrações de acetonitrilo e respectivas áreas médias dos picos que produzem em cromatogramas de HPLC.	99
Tabela 5.3 – Dados e resultados do procedimento experimental inicial para a Experiência nº1.	100
Tabela 5.4 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 1 da 1ª experiência.	101
Tabela 5.5 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 2 da 1ª experiência.	101
Tabela 5.6 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 3 da 1ª experiência.	101
Tabela 5.7 – Atrazina total recuperada nesta experiência (1ª experiência).	103
Tabela 5.8 – Dados e resultados do procedimento experimental inicial da 2ª experiência.	104
Tabela 5.9 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 1 da 2ª experiência.	104
Tabela 5.10 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 2 da 2ª experiência.	104
Tabela 5.11 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 3 da 2ª experiência.	105
Tabela 5.12 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 4 da 2ª experiência.	105
Tabela 5.13 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 5 da 2ª experiência.	105
Tabela 5.14 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 6 da 2ª experiência.	105
Tabela 5.15 – Atrazina total recuperada nesta experiência (2ª experiência).	108
Tabela 5.16 – Resultados da lavagem final 1 da 2ª experiência.	108
Tabela 5.17 – Resultados da lavagem final 2 da 2ª experiência.	108
Tabela 5.18 – Resultados da lavagem final 3 da 2ª experiência.	108
Tabela 5.19 – Resultados da lavagem final 4 da 2ª experiência.	109
Tabela 5.20 – Resultados da lavagem final 5 da 2ª experiência.	109
Tabela 5.21 – Resultados da lavagem final 6 da 2ª experiência.	109
Tabela 5.22 – Resultados da última lavagem da 2ª experiência.	109
Tabela 5.23 – Atrazina total recolhida na série de lavagens desta experiência, ou seja, remanescente na célula após a extracção supercrítica da 2ª experiência.	111
Tabela 5.24 – Atrazina total extraída nesta experiência (2ª experiência).	111
Tabela 5.25 – Dados e resultados do procedimento experimental inicial da 3ª experiência.	112
Tabela 5.26 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 1 da 3ª experiência.	113
Tabela 5.27 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 2 da 3ª experiência.	113

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
Tabela 5.28 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 3 da 3ª experiência.	113
Tabela 5.29 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 4 da 3ª experiência.	113
Tabela 5.30 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 5 da 3ª experiência.	114
Tabela 5.31 – Resultados da <i>extracção parcelar</i> 6 da 3ª experiência.	114
Tabela 5.32 – Atrazina total recuperada nesta experiência (3ª experiência).	115
Tabela 5.33 – Resultados da lavagem final 1 da 3ª experiência.	116
Tabela 5.34 – Resultados da lavagem final 2 da 3ª experiência.	116
Tabela 5.35 – Resultados da última lavagem da 3ª experiência.	116
Tabela 5.36 – Atrazina total recolhida na série de lavagens da 3ª experiência, ou seja, remanescente na célula após a extracção supercrítica.	118
Tabela 5.37 – Atrazina total extraída nesta experiência (3ª experiência).	118
Tabela 5.38 – Resultados da determinação de perdas no tubo de saída para a purga.	119
Tabela 5.39 – Resultados da determinação de perdas no tubo de recolha.	120
Tabela 5.40 – Atrazina total recuperada em função das experiências.	125
Tabela 5.41 – Atrazina total recuperada para cada experiência.	129
Tabela 5.42 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função das percentagem de areia de granulometria mais elevada.	132
Tabela 5.43 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função da quantidade inicial de atrazina.	133
Tabela 5.44 – Possíveis fontes de erro.	134
Tabela 5.45 – Erros prováveis e seu tipo de impacto nos resultados e conclusões.	134
Tabela A – Algumas técnicas de tratamento de solos contaminados existentes.	149
Tabela B – Tipo de contaminantes tratados por algumas técnicas referidas no capítulo 1.	150
Tabela C – Comparação económica de processos de remediação para solos ou sedimentos contaminados com PCBs e PAHs .	151
Tabela I.1 – Descrição da Preparação das soluções concentradas usadas para a técnica analítica.	160
Tabela I.2 – Descrição da preparação das soluções concentradas usadas para a impregnação da areia.	160
Tabela I.3 – Descrição pesagem das areias usadas para simular a matriz sólida.	160
Tabela J.1 – Preparação das soluções usadas para construção da curva de calibração.	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

2,4-D - Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético
AcN- Acetonitrilo
Batch - Processo por partidas
BRP- Barreira Reactiva Permeável
CaCl₂ –cloreto de cálcio.
COSVs - Compostos orgânicos semi-voláteis
COV's – Compostos orgânicos Voláteis
Design - Projecto
DDT – Dicloro difeniltricloro etano
DRASTIC – Modelo matematico baseado na hidrologia da região.
E.U.A – Estados Unidos da America
EEA – *European Environment Agency*
EIA - Analise enzima imunizante
EOS –Equations of State
ESC – Extracção Supercrítica
Ex situ – Fora do local
FSC- Fluido supercrítico
FTIR – Infravermelhos com transformadas de Fourier
GC – **Cromatografia gasosa**
HPLC - Cromatografia liquida de Alto desempenho
In situ – No local
IRIS- Integrated risk Information System
IV – Infravermelhos
K - Kelvin, medida de temperatura
K- factor retenção
KBr – brometo de potássio.
K_{co} - Coeficiente de partilha do carbono orgânico
KI – iodeto de potássio.
K_{oa} - Coeficiente de partição octanol-ar
K_{ow} - Coeficiente de partilha octanol-água
K_s - Coeficiente de partilha solo-água,
LC - cromatografia líquida
LD - Limite de detecção.
LQ - Limite de quantificação
MeOH – Metanol
Mpa – Medida de pressão
MS – Espectroscopia de massa
NSW - National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals
ODS - Octadecyl silano
On-line- Em linha
ONGs - Organizações não governamentais
p.p.b. – Partes por bilão
PAHs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Pc – Pressão Crítica
PCBs - Bifenis policlorinados
PC- Cromatografia de Papel

pH – Grau de acidez do meio
POPs - Poluentes orgânicos prioritários
R- Resolução (é avaliada para termos em conta a qualidade da separação)
R.E.A- Relatório do Estado do Ambiente
RPC- - Fase Reversa (Reverse Phase Chromatography)
SC-CO₂- Dióxido de carbono Supercrítico
SCWO- Oxidação Supercrítica da Água
Semi-Batch – Semi-contínuo
SVE – Soil Vaporation Extraction
T_c – Temperatura Crítica
TEA - Trietilamina
TFA - Dicloroacetico
THF- Tetrahydrofurano
TIO₂ – Dióxido de Titânio
TLC - cromatografia de camada
TPH – Total petroleum Hydrocarbon
T_r - Temperatura reduzida
T_R – tempo de retenção
U.S.A – United States of America
UV – Ultra violeta
(v/v) – volume por volume

Letras Gregas

α - Selectividade

λ - Comprimento de onda

1 – DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS

1.1 – Introdução

Apesar da sociedade moderna pensar que a contaminação de solos é uma problemática relativamente recente, a sua origem é já muito antiga, embora só presentemente tenhamos tomado consciência dela. Para nos enquadrarmos melhor nesta temática devemos entender a origem e a gravidade deste problema.

A nível mundial são muitos os cidadãos que não estão cientes da gravidade deste problema. Na realidade, o solo é o suporte de todo o nosso eco-sistema (Akgerman et al., 1992) mas o homem, quer por ignorância, quer por razões económicas, continua a lançar matéria orgânica e inorgânica para os solos com a ideia que este possui uma assimilação infinita. Só em 1972 (European Soil Charter-Council of Europe,1972) se reconheceu que devem ser rapidamente implementadas medidas apropriadas de protecção sempre que a integridade do solo estiver ameaçada. O solo deve ser considerado um bem natural “não renovável”, uma vez que o tempo estimado para originar cerca de 1 cm de solo selvagem é entre 200 e 400 anos (Castelo-Grande et al., 2003^a). O solo é constituído por minerais, matéria orgânica, organismos vivos, ar e água, sendo que é aos seus aquíferos que muitas populações recorrem para se abastecerem de água (Castelo-Grande et al., 2003^b). Temos portanto o dever para connosco e para com as gerações vindouras de cuidar deste bem tão precioso. A figura 1.1, que apresenta um esquema do ciclo hidrológico, permite-nos perceber que a contaminação do solo, quando vista de uma forma mais global, é um problema grave, pois os contaminantes do solo entram no ciclo hidrológico indo provocar a contaminação do ar e da água, mesmo em locais afastados do ponto inicial de contaminação.

As soluções actualmente existentes para a eliminação de resíduos, como a incineração e a deposição em aterros têm também algum efeito poluidor, pois no primeiro caso há emissão de gases tóxicos, e no segundo é frequente a produção de fluidos tóxicos que se infiltram no solo, contaminando os lençóis de água.

Uma dificuldade para a implementação de medidas comuns de combate a este problema é a diversidade de legislação existente, que difere de país para país (Fiúza, 2002). As primeiras estratégias para descontaminação de solos tinham como objectivo a “limpeza” desse solo para determinados fins: habitacionais ou uso de água subterrânea para consumo humano. Contudo, devido aos elevados custos associados a este tipo de estratégia e à sua ineficácia, decidiu-se que os objectivos deveriam ser mais realistas, passando a basear-se na minimização dos riscos de exposição (Sutter, 1993; Ricci, 1985).

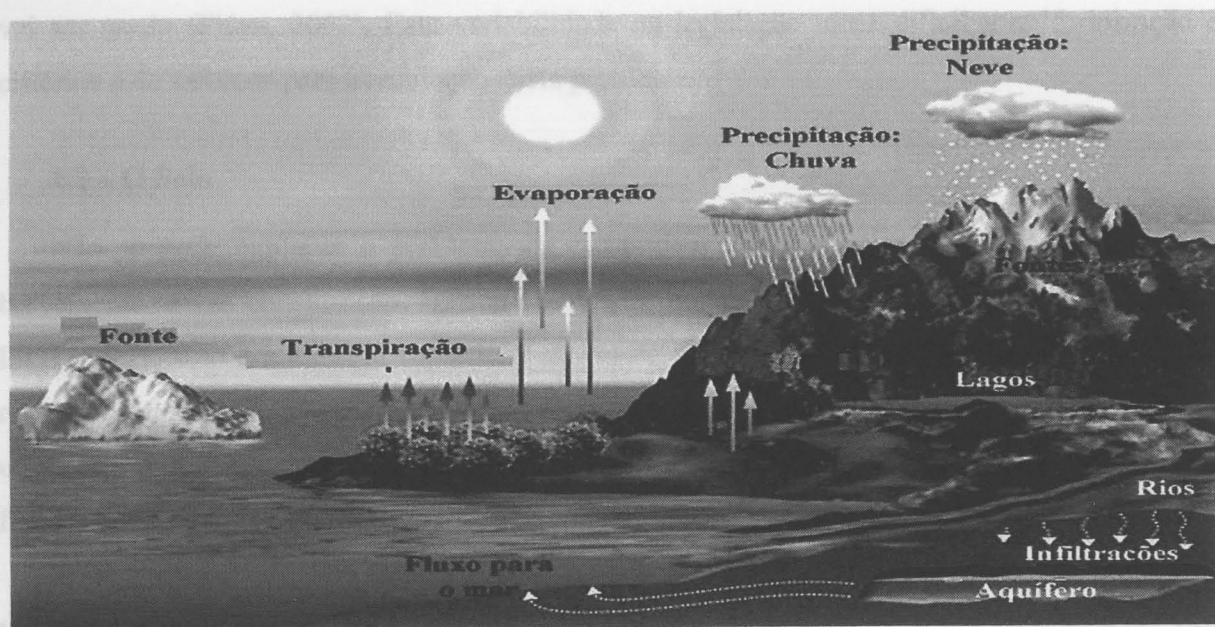


Figura 1.1 – Ciclo Hidrológico.

Neste último caso, é feita uma avaliação do potencial de risco, que tem uma estrutura bastante complexa, sendo necessário a realização de vários passos, que vão desde a identificação dos contaminantes, determinação da sua concentração e do meio em que se encontra (zona do solo), dados toxicológicos, avaliação da exposição (i.e., vias de exposição e vias de transferência dos contaminantes) e por último o desenvolvimento de cenários de exposição (que incluem um conjunto de informações que evidenciam a relação da população com o local), podendo este ser um cenário agrícola, industrial ou para fins recreativos.

A base de dados toxicológicos mais completa actualmente existente é a *Integrated Risk Information System* (IRIS), que é actualizada mensalmente e gerida pelo National Library of Medicine nos E.U.A. Esta informação pode ser usada para calcular as concentrações de elementos cancerígenos e tóxicos no solo que originam um determinado risco considerado como limiar do aceitável para os vários tipos de cenários acima referidos.

Das legislações existentes, a Holandesa é das mais rigorosas, baseando-se na perspectiva de multi-utilização de solos, o que obriga a um controlo mais apertado. As perspectivas das legislações inglesa e canadiana são totalmente distintas de todas as outras, distinguindo zonas de utilização para urbanização, em que o controlo é mais rigoroso, e zonas não residenciais, em que a legislação é mais permissiva. Em Portugal ainda não temos uma legislação específica para a contaminação do solo. A legislação existente classifica o solo em função da actividade para que

figura 1.2, verificamos que:

vai ser usado (Fiúza, 2002). Esta variabilidade na legislação torna difícil a uniformização de critérios e de esforços para a resolução deste problema.

1.2 – O Solo

Não se pode explicar o problema da contaminação de solos sem abordar, mesmo que brevemente, a sua constituição. Existem várias definições do termo “Solo”. Segundo a norma ISO11074-1, solo é a camada superficial da crosta terrestre, composta por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e microorganismos (ISO,1996). Desta descrição simples ficamos com uma ideia da complexidade do solo. Este resulta da degradação de rochas, sendo multifásico e física e quimicamente heterogéneo.

A figura 1.2 mostra o perfil de um solo, que pode variar conforme o tipo de rocha mãe, topografia, clima, tipo de flora e de microorganismos e escala de tempo de formação (Da Costa, 1985; Buckman et al., 1960). A rocha mãe é um dos factores predominantes na definição da natureza do solo ditando a topografia e se o solo será mais ou menos espesso. O clima influencia a erosão sofrida pela rocha mãe e pelo solo. A actividade biológica de um solo é extremamente importante do ponto de vista agrícola, uma vez que é um factor preponderante na formação da matéria orgânica. O tempo condiciona a formação ou não das várias camadas evidenciadas na figura 1.2, a formação das quais depende da maturidade do solo.

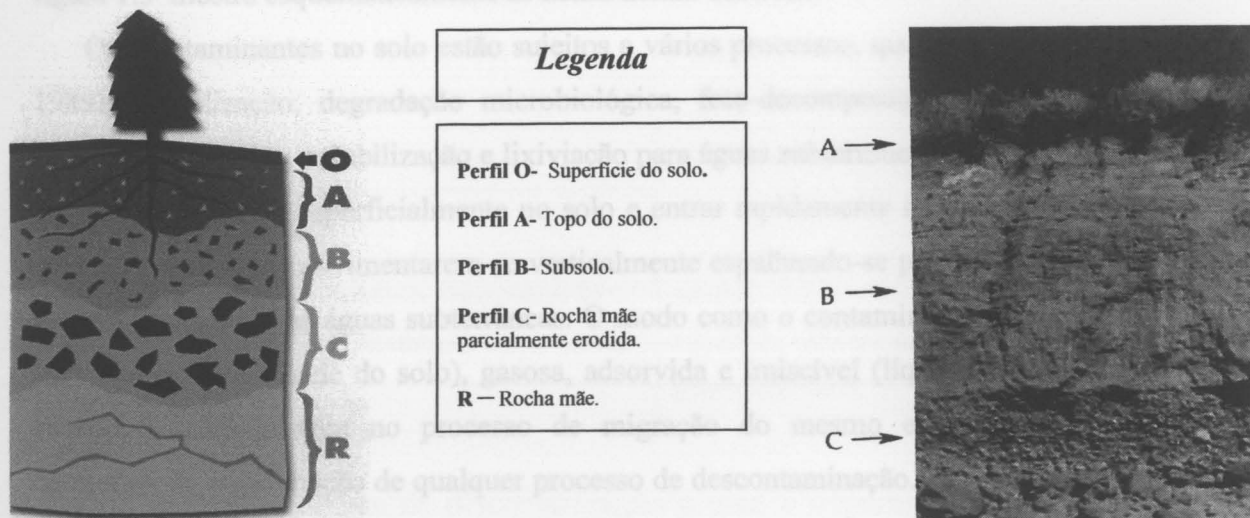


Figura 1.2 – Perfil de um solo e suas camadas (incluindo um exemplo real) [adaptado de net(1)].

Analisando a composição dos vários perfis (ou horizontes, como são também designados) da figura 1.2, verificamos que:

No **perfil O** é onde encontramos a maior parte da actividade microbiológica, sendo necessário mais de 500 anos para se formar a matéria orgânica aí existente.

O **perfil A** é composto por pequenas rochas, minerais e húmus, apresentando também alguma actividade viva (a maioria das raízes encontram-se nesta zona).

O **perfil B** tem cor mais clara que a anterior e é basicamente composto por argila, fragmentos de rochas, minerais e tem muito menos húmus e microorganismos que o anterior.

O **perfil C** é composto basicamente por pedaços de rocha e algum material lixiviado da matéria do subsolo.

Podemos ainda estudar o perfil do solo não do ponto de vista de constituição físico-química, mas de zonas de transporte. Nesta perspectiva, existem no solo duas grandes zonas: uma acima do nível freático, à qual se dá a designação de zona não saturada – que é um meio poroso em que existem três fases: uma sólida, que é constituída por material não consolidado do subsolo, uma líquida, que é constituída por água em movimento ou preenchendo os poros, e uma fase gasosa –, e outra abaixo do nível freático, que se designa por zona saturada, na qual a água se movimenta das zonas de alto gradiente hidráulico para zonas de pressão hidráulica inferior. A separação entre estas duas zonas é feita por uma zona designada por franja capilar (Boulding, 1995). A permeabilidade do solo é essencialmente controlada pelos poros de grande diâmetro, que variam conforme a natureza do solo (Bear, 1972), sendo o movimento dos contaminantes através deste meio poroso devido a fenómenos de adsorção e difusão (Clark et al., 1994; Bird et al., 1960). A figura 1.3 mostra esquematicamente as zonas acima descritas.

Os contaminantes no solo estão sujeitos a vários processos, que incluem: adsorção (Calvet, 1989), volatilização, degradação microbiológica, foto-decomposição, migração para plantas, degradação química, solubilização e lixiviação para águas subterrâneas. Assim, os contaminantes podem ficar retidos superficialmente no solo e entrar rapidamente na cadeia alimentar ou, se o solo for permeável, movimentarem-se verticalmente espalhando-se pela matriz do solo, podendo mesmo contaminar as águas subterrâneas. O modo como o contaminante sofre partição entre as fases aquosa (humidade do solo), gasosa, adsorvida e imiscível (líquido residual ou sólido) no subsolo é determinante no processo de migração do mesmo e portanto fundamental na compreensão e concepção de qualquer processo de descontaminação. É por isso necessário antes de se proceder à descontaminação de um solo, realizar um estudo preliminar para caracterização do solo, dos contaminantes e das condições climáticas (Barriuso et al., 1992). Na tabela 1.1 são apresentadas características a ter em conta na decisão da técnica de descontaminação a utilizar no caso particular que se estiver a analisar.

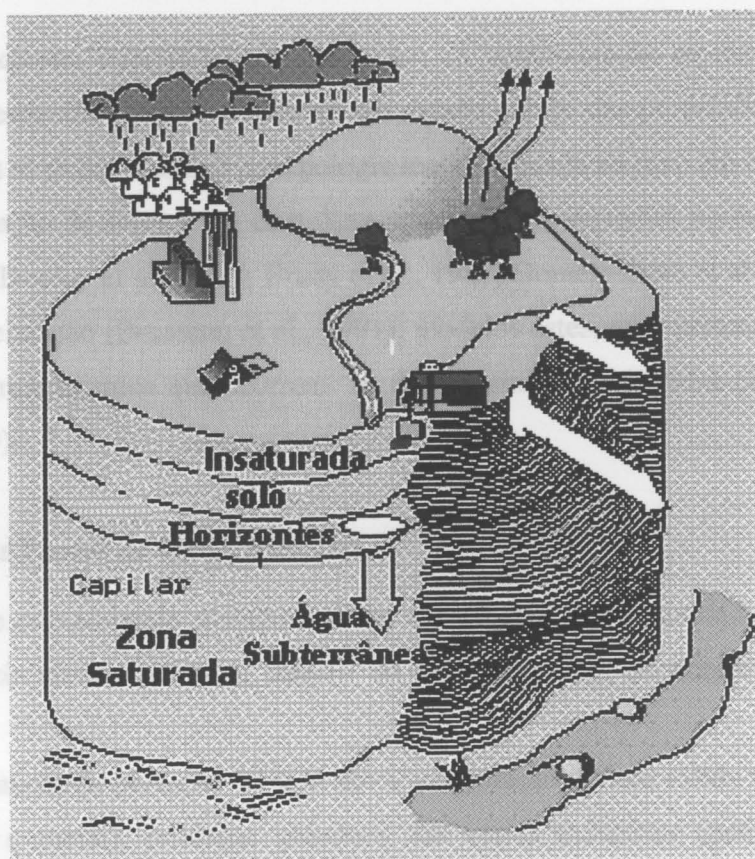


Figura 1.3 – Zonas (horizontes) do perfil de um solo.

Tabela 1.1 – Características a estudar para decisão sobre a técnica de descontaminação de solos a aplicar.

	Solo	Contaminantes	Condições climáticas
Características a estudar	Quantidade de microorganismos, pH, humidade, temperatura do solo, concentração de nutrientes, textura.	Volatilidade, estrutura química, concentração e toxicidade, natureza dos seus grupos funcionais.	Temperatura, pluviosidade, vento.

Na escolha da técnica de descontaminação a usar, é importante o conhecimento de um conjunto de parâmetros indicadores da natureza do contaminante e da sua tendência a ser absorvido no solo, tais como: K_{ow} (coeficiente de partilha octanol-água), K_{co} (coeficiente de partilha do carbono orgânico), K_s (coeficiente de partilha solo-água), K_{oa} (coeficiente de partilha octanol-ar) (ver Fiuza, 2002; Galwilk et al., 1999; Lyman, 1982; para descrição detalhada destes parâmetros); cujos valores estão disponíveis em várias bases (Jones et al., 1999).

Pelo que foi exposto, conclui-se que cada caso de contaminação representa uma situação muito complexa e específica, necessitando de um estudo prévio das propriedades do solo e dos contaminantes, para se poder escolher a tecnologia mais adequada ao caso em estudo.

A descontaminação de solos é tão complexa, que uma das vertentes necessárias e estudadas (Zouh et al., 1997; Dooley et al., 1987; Brady et al., 1987; Gomes; Dean et al., 1996) para a sua percepção é a modelização (Brusseau et al., 1991); modelos estes, que pretendem explicar mais detalhadamente os mecanismos que ocorrem na descontaminação de solos (James et al., 1994; Galwilk et al., 1999).

1.3 – Principais Fontes de Contaminantes

Um solo diz-se contaminado quando contém substâncias, em quantidade ou concentração, que podem produzir efeitos nefastos, directa ou indirectamente, ao homem ou ao ambiente (Graff, 1998).

As principais causas da poluição do solo são a acumulação de lixo sólido (como embalagens de plástico, papel e metal), produtos químicos das várias indústrias (petroquímicos, tintas, têxteis, etc.), o uso abusivo de fertilizantes, pesticidas e herbicidas, e a rega com água contaminada. Os contaminantes mais frequentemente encontrados no solo são: os PAHs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (Lagadec et al., 2000; Andersson et al., 2001; Andersson et al., 2000; Canet et al., 2001; Khodadoust et al., 2000; Marr et al., 2000; Markowz et al., 1996; Saim et al., 1997) os PCBs (bifenis policlorados) (Lagadec et al., 2000; Akgerman et al., 1992; Brady et al., 1987; Markowz et al., 1996; Marr et al., 2000), e os pesticidas e herbicidas (Zouh et al., 1997; Lagadec et al., 2000; Brady et al., 1987; Marr et al., 2000). Os agrotóxicos (e.g. DDT, insecticidas, pesticidas), muito utilizados para combater certos microorganismos e pragas, em especial na agricultura, levantam um problema especial de contaminação devido à sua lenta degradação. A acção desta última classe de contaminantes é muito importante devido ao seu tempo de retenção no solo ser por vezes muito elevado (Spadoto, 2002), e por serem potenciais fontes de poluição dos aquíferos (Gish et al., 1998; Smith, 1993), devido a possuírem um elevado potencial de drenagem, uma elevada persistência no solo, uma degradação lenta por hidrólise, uma baixa pressão de vapor, uma baixa a moderada solubilidade em água, e uma moderada absorção pela matéria orgânica e argila existente no solo (Hance, 1998).

Um exemplo de um composto agrotóxico é a atrazina, que tem sido alvo de diversos estudos pelo facto de ser um dos herbicidas mais usados no mundo (WSSA, 1994), sendo usado em larga escala em países como EUA, Brasil, Nova Zelândia, Alemanha, Portugal e em vários outros

países europeus (Algaza et al., 1996; Batista et al., 2002; Cerdeira et al., 1998; Close, 1991; Leistra et al., 1989; Pucarevic et al., 2002; Tappe et al., 2002). O seu uso abusivo aliado à sua dispersão atmosférica, faz com que seja possível encontrar atrazina em áreas isoladas do globo (Castelo-Grande et al., 2003^a).

O seu elevado consumo, e o potencial perigo que pode apresentar para a saúde pública, fizeram com que a atrazina fosse o pesticida escolhido para a realização do nosso estudo de descontaminação de solos. Este herbicida será apresentado e discutido com maior detalhe no Capítulo 2, subsecção 2.2.1.

1.4 – Técnicas de Descontaminação de Solos

Em países como a Holanda, França, Suécia e os Estados Unidos da América tem-se verificado um grande desenvolvimento, quer a nível da investigação quer a nível industrial, das tecnologias de remediação de solos. Em Portugal existe também um caso recente de um processo de descontaminação de solos em larga escala, que ocorreu na área em que se realizou a Expo98. Nesta área existia uma refinaria de petróleo, um parque de armazenamento, uma fábrica de ácido sulfúrico, uma unidade de *cracking* térmico e um aterro, tendo-se realizado a remediação e reconversão do local em 1994, com vista à realização da Expo98 (R.E.A, 1999). Este acontecimento, mostra que Portugal despertou um pouco tardiamente para a necessidade da descontaminação de solos.

Seguidamente vamos discutir algumas das técnicas existentes para a descontaminação de solos. Estas técnicas podem ocorrer no local (*in-situ*) ou fora do local (*ex-situ*) de contaminação, ou podem passar pelo confinamento/isolamento da área contaminada, embora este último processo não seja verdadeiramente uma resolução, mas apenas uma solução provisória para o problema. As técnicas de descontaminação podem ainda ser classificadas de acordo com a natureza do tratamento, em técnicas físico-químicas, biológicas, térmicas ou outras (Sparks et al., 1993).

No anexo A estão resumidas as principais técnicas disponíveis para a remediação de solos contaminados. Algumas destas técnicas estão relativamente bem exploradas, havendo contudo outras que se encontram ainda em fase de desenvolvimento, como veremos mais á frente. Na discussão que se segue, apenas discutiremos as técnicas que têm tido uma aplicação mais generalizada.

Um primeiro passo que devemos dar quando pensamos numa situação de descontaminação de solos é o levantamento deste problema nas suas possíveis vertentes. Na figura 1.4 é apresentado um organograma geral das decisões a serem tomadas quando tratamos de um

problema com uma grande complexidade. Qualquer que seja a técnica adoptada para descontaminação, devem-se seguir em linhas gerais os passos apontados na figura.

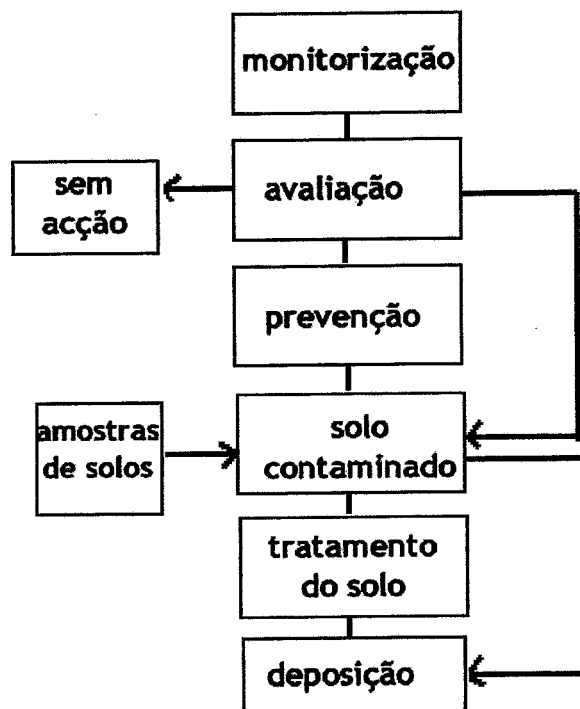


Figura 1.4 – Esquema geral dos passos a tomar para a avaliação de solos contaminados.

1.4.1 – Confinamento/Isolamento

A técnica de confinamento consiste no uso de barreiras, que podem ser passivas ou reactivas. A função das barreiras é evitar a migração dos contaminantes para os lençóis de água subterrânea, e inibir o fluxo de água limpa para o local contaminado. A configuração normal é o envolvimento total da área contaminada, como se mostra na figura 1.5, sendo que a barreira pode ser colocada a montante, com o objectivo de evitar que a água limpa afluja para o local contaminado, ou a jusante, com o objectivo de utilizar a própria água subterrânea para remover o contaminante. Estas barreiras são construídas de modo a ter uma condutividade hidráulica (constante de proporcionalidade entre o débito e a queda de pressão) (Sparks et al., 1993; Fiúza, 2002) mínima de 10^{-7} cm/s.

Na técnica de confinamento usam-se normalmente barreiras verticais, que são construídas por escavação de uma trincheira que é preenchida com um material adequado. Os materiais mais usados na construção destas barreiras são apresentados na tabela 1.2.

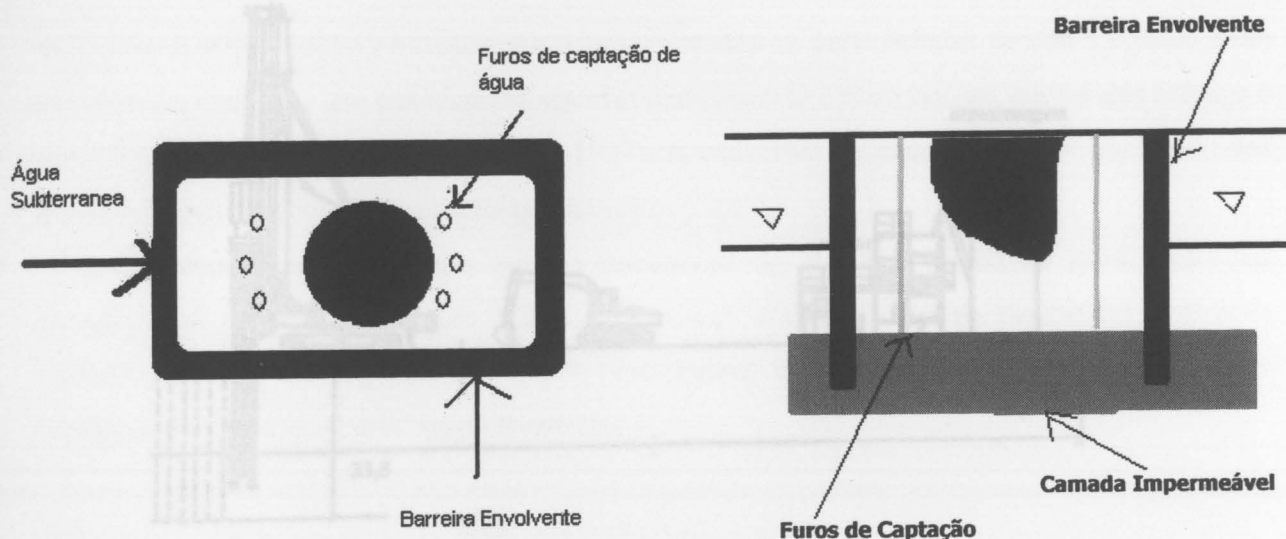


Figura 1.5 – Configuração de uma barreira de contenção e corte seccional. [2]

Tabela 1.2 – Matérias usadas na construção das barreiras passivas.

Materiais de construção de barreiras passivas	Solo-bentonite, cimento-bentonite
	Betão plástico, cortinas de argamassa
	Barreira estrutural ou Diafragma
	Barreira Compósita

A figura 1.6 mostra o esquema de construção de uma barreira de confinamento (neste caso, bentonite-solo).

Para além das barreiras passivas, existem também barreiras reactivas permeáveis (BRPs) (Simon et al., 2000; Mecgeyes et al., 2000), que são barreiras construídas para os contaminantes e não para a água, uma vez que o material reactivo é colocado no subsolo num local, em que a água passa através dele. A construção deste tipo de barreiras é feita normalmente em duas configurações: funil ou comporta, sendo que ambas necessitam de escavações que variam entre os 15 a 20 metros de profundidade. O material usado para este tipo de barreiras pode variar, sendo Ferro(0) o mais comum.

Para além do tratamento químico, pode-se também recorrer ao tratamento biológico, usando-se para tal carbono orgânico (e.g., aparas de madeira ou serradura). Na figura 1.7 está representado o funcionamento de uma BRP.

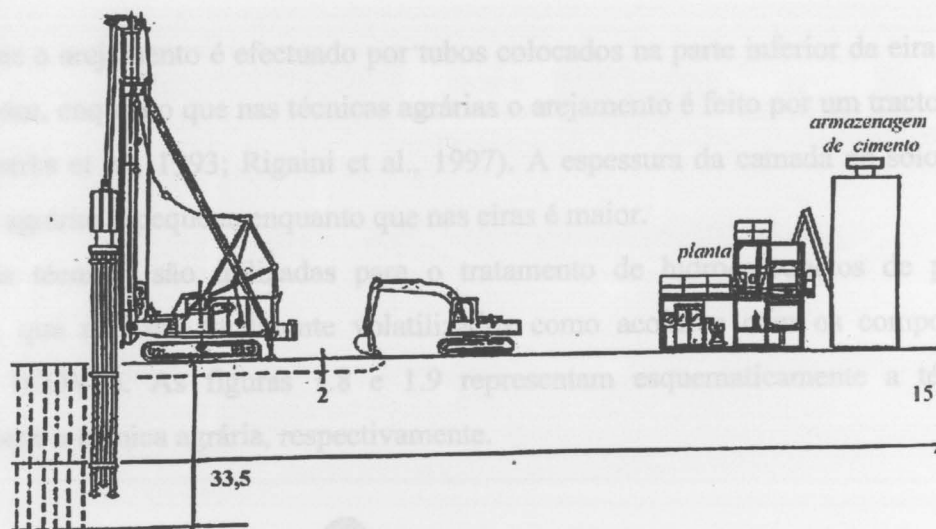


Figura 1.6 – Construção de uma barreira de bentonite-solo[adaptado de net(2)].

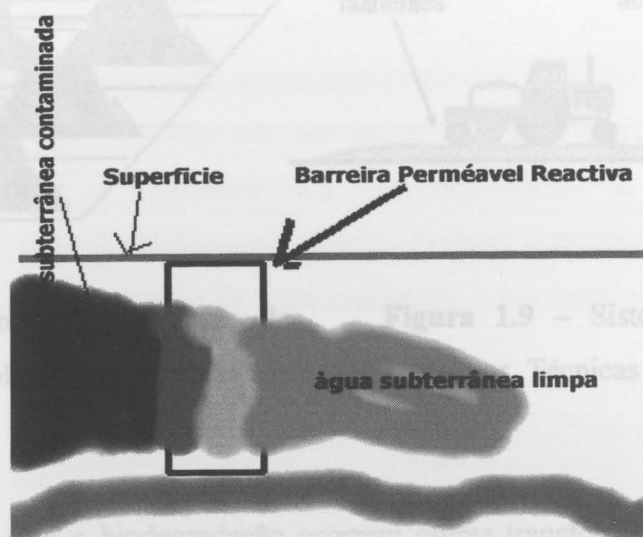


Figura 1.7 – Esquema de funcionamento de uma barreira permeável reactiva.

1.4.2 – Técnicas Biológicas

As técnicas biológicas baseiam-se no princípio da bio-remediação (Norris et al., 1994) em que se recorre à utilização de microorganismos para a remoção dos contaminantes do solo e podendo ser utilizadas no tratamento de lamas e água subterrânea. Dois exemplos de técnicas biológicas são as técnicas agrárias (“Land Farming”) (Felston, 1991) e as eiras biológicas (“Biopiles”), que consistem na escavação do solo contaminado e estimulação da actividade dos microorganismos aí existentes por adição de ar, nutrientes e controlo da humidade. Nas eiras

biológicas o arejamento é efectuado por tubos colocados na parte inferior da eira e ligados a um compressor, enquanto que nas técnicas agrárias o arejamento é feito por um tractor que revolve o solo (Sparks et al., 1993; Rigaini et al., 1997). A espessura da camada de solo espalhado nas técnicas agrárias é pequena enquanto que nas eiras é maior.

Estas técnicas são utilizadas para o tratamento de hidrocarbonetos de peso molecular elevado, que não são facilmente volatilizados como acontece com os compostos orgânicos voláteis (COV's). As figuras 1.8 e 1.9 representam esquematicamente a técnica de eiras biológicas e a técnica agrária, respectivamente.

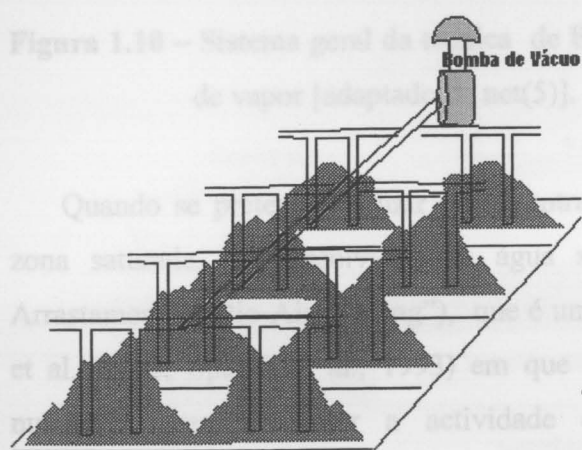


Figura 1.8 – Sistema de remediação de solos por Eiras Biológicas [adaptado de net(3)].

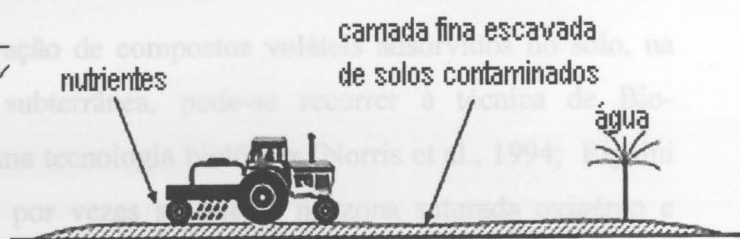


Figura 1.9 – Sistema de remediação de solos por Técnicas Agrárias [adaptado de net(4)].

Simultaneamente com a biodegradação ocorrem outras transformações físicas e químicas, tais como: a fotólise (superfície do solo - PAHs), a volatilização (COVs), a humidificação (PAHs que se polimerizam), a hidrólise (neste caso temos os pesticidas). Vemos pois que é um processo que pode tratar muitos tipos de contaminantes, uns mais efectivamente que outros.

A bio-ventilação é uma outra técnica biológica, que se baseia no estímulo da degradação aeróbia de compostos adsorvidos na zona não saturada (ou zona de infiltração) através do fornecimento de ar, e se necessário nutrientes, a microorganismos indígenas (Vallejo et al., 2001) – ver figura 1.10.

Figura 1.11 – Sistema de Bio-arrastamento [adaptado de net(6)].

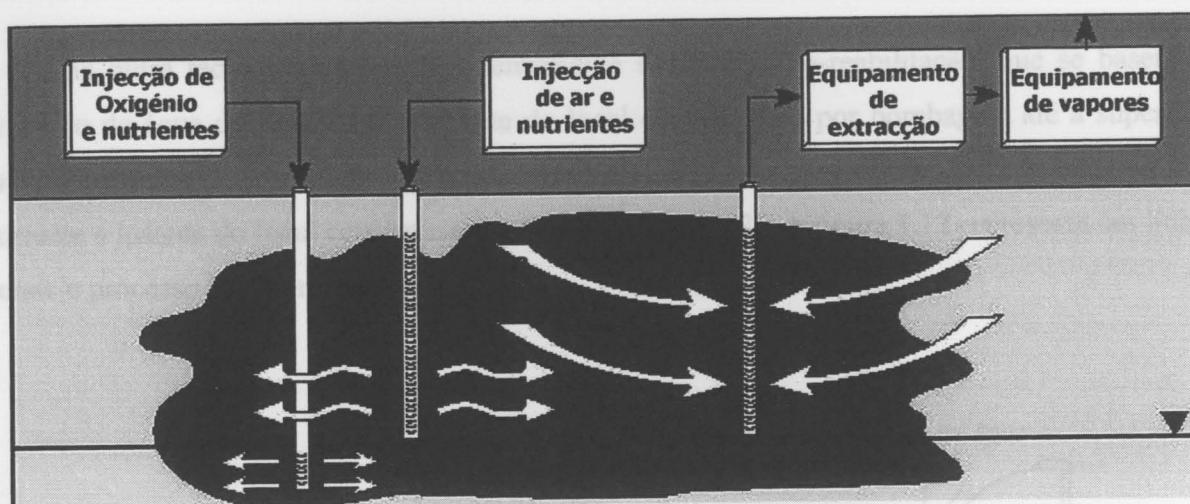


Figura 1.10 – Sistema geral da técnica de Bio-ventilação combinado com sistema de extração de vapor [adaptado de net(5)].

Quando se pretende reduzir a concentração de compostos voláteis adsorvidos no solo, na zona saturada, ou dissolvidos na água subterrânea, pode-se recorrer à técnica de Bio-Arrastamento (“Bio-Airsparging”), que é uma tecnologia biológica (Norris et al., 1994; Rigaini et al., 1997; Sparks et al., 1993) em que por vezes se injecta na zona saturada oxigénio e nutrientes para aumentar a actividade dos microorganismos. A figura 1.11 descreve esquematicamente um sistema de bio-arrastamento. Embora a técnica de bio-arrastamento se possa aplicar para a descontaminação da zona insaturada, a bio-ventilação é mais recomendada para essas situações.

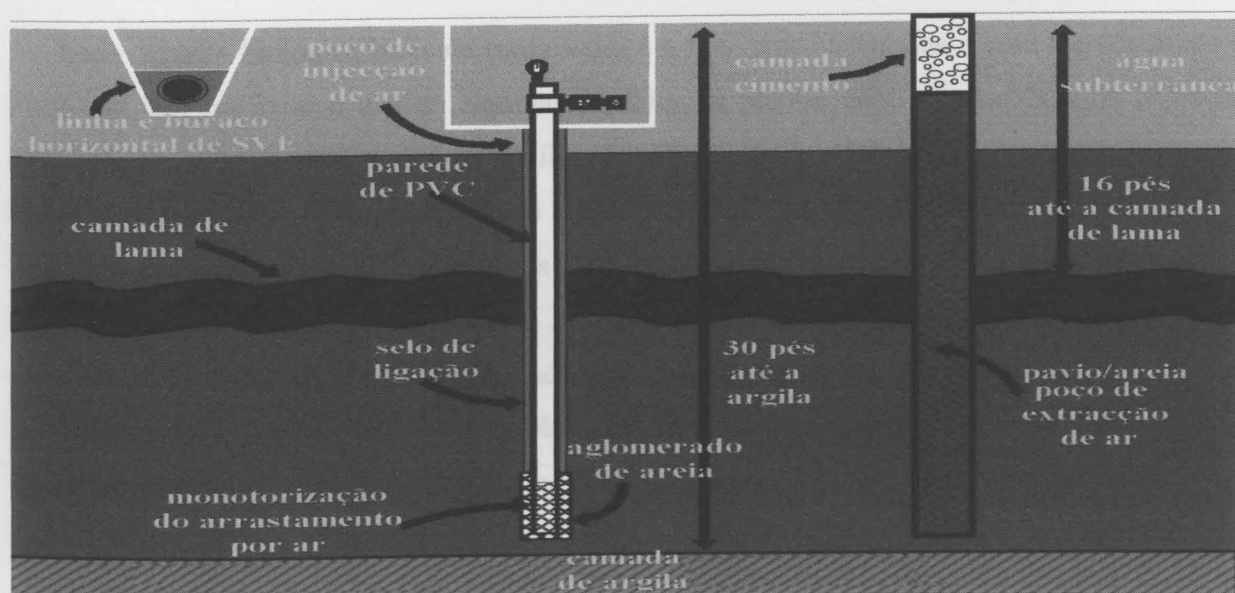


Figura 1.11 – Sistema de Bio-arrastamento [adaptado de net(6)].

Uma outra técnica biológica frequentemente usada é a bio-reabilitação, que se baseia na remoção de água do subsolo a montante do local contaminado por bombagem até à superfície onde o oxigénio e os nutrientes são adicionados, sendo esta posteriormente re-injectada numa corrente a jusante do local contaminado (Sparks et al., 1993). A figura 1.12 representa em linhas gerais o processo de bio-reabilitação.

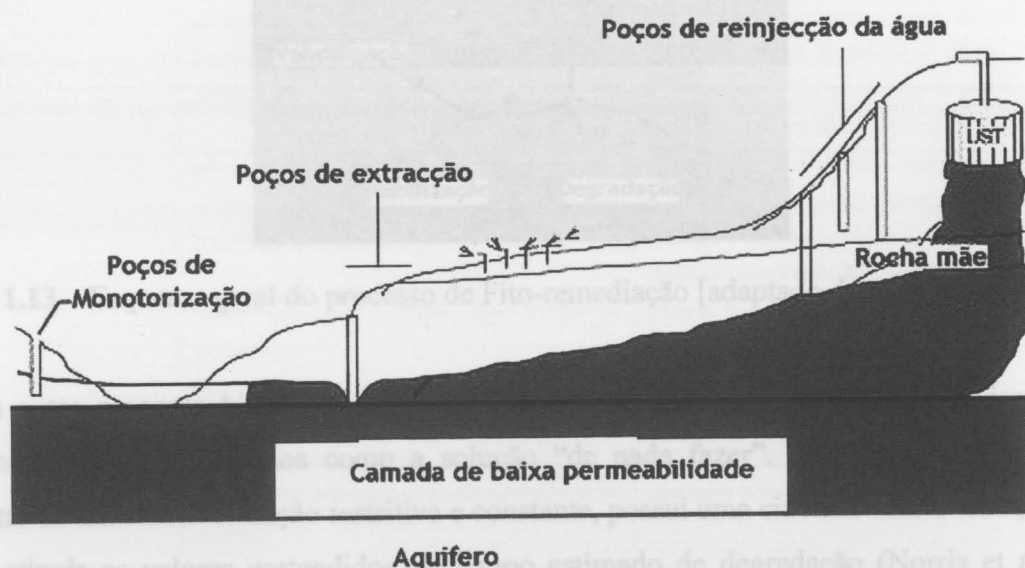


Figura 1.12 – Esquema geral da técnica de Bio-reabilitação.

Uma técnica biológica bastante promissora é a fito-remediação, que é uma técnica limpa e local que tem por base o uso de algumas espécies de plantas com a capacidade de degradar directamente os poluentes orgânicos (Miler, 1996^a; Elkhatib et al., 2001; Vandenhove et al., 2001; Burken et al., 1996), sendo o seu custo 20 a 50% inferior ao dos processos químicos, físicos, e térmicos *in-situ*. As principais desvantagens desta técnica são a sua característica sazonal e a possibilidade de provocar a bio-acumulação em animais. Existem três categorias principais de fito-remediação: a biodegradação extensiva na rizosfera (que se dá em regiões imediatamente adjacentes às raízes das plantas, onde as substâncias naturais por elas libertadas fornecem nutrientes aos microorganismos do solo), a fitoacumulação (que é um processo usado na remoção de metais pesados que existam no solo, em que ocorre a acumulação nos tecidos da planta que depois é seca ou incinerada), a fitodegradação (que consiste na metabolização de contaminantes no tecido da planta,) e a fitoestabilização (em que ocorre a imobilização de

contaminantes utilizando compostos produzidos pelas plantas) (Norris et al., 1994). A figura 1.13 apresenta esquematicamente o processo de fito-remediação.

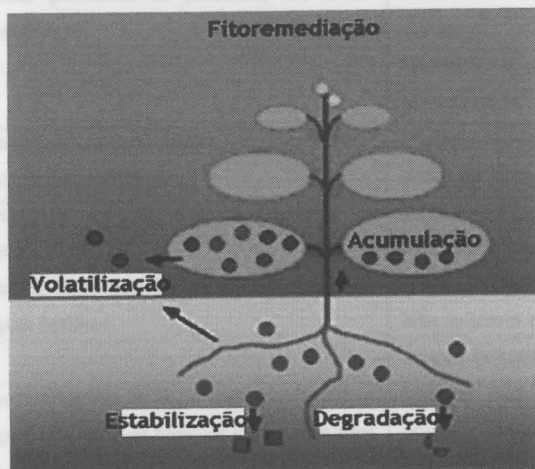


Figura 1.13 – Esquema geral do processo de Fito-remediação [adaptado de net(7)].

Um outro processo biológico é a atenuação natural, que é um processo algo controverso, sendo considerado por muitos como a solução “de nada fazer”. Esta técnica para além de necessitar de uma monitorização restritiva e constante, possui uma cinética muito lenta, podendo não se atingir os valores pretendidos no tempo estimado de degradação (Norris et al., 1994; Rigaini et al., 1997; Sparks et al., 1993). A figura 1.14 pretende representar um processo da atenuação natural.

Na tabela 1.3 resumem-se as vantagens e desvantagens dos processos biológicos discutidos nesta secção. É de salientar que existem outras técnicas biológicas que não foram discutidas nesta secção (ver Anexo A) tendo-nos restringido a discutir apenas as técnicas que actualmente apresentam um maior potencial de aplicação.

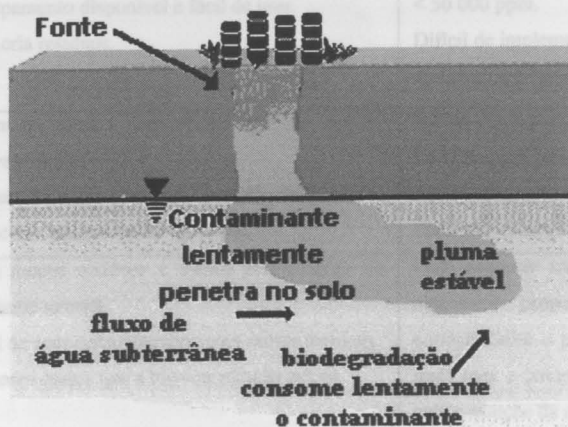


Figura 1.14 – Esquema geral da Atenuação natural [adaptado de net(8)].

Tabela 1.3 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação biológicas.

Técnica de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Barreiras passivas	Resolução provisória do problema, em certos casos suficiente.	Podem ocorrer a longo prazo alterações nas propriedades físicas. Limitações de profundidade. Mistura imperfeita dos constituintes.
Barreiras permeáveis reactivas	Conversão dos contaminantes em espécies não tóxicas ou pouco solúveis.	A permeabilidade da zona reactiva deve ser igual ou superior à permeabilidade do aquífero.
Técnicas agrárias	Relativamente simples de implementar e projectar. Tratamento curto, entre 6 meses e 2 anos, sob condições óptimas.	Requer uma área elevada. Redução de concentrações acima de 95% e concentrações abaixo de 0,1 ppm são difíceis de atingir. Não aplicável se a concentração de metais pesados > 2500ppm ou total de hidrocarbonetos de origem petrolífera > 50 000ppm
Eiras biológicas	Mesmas vantagens que as técnicas agrárias com a vantagem adicional de requerer menor área para tratamento.	Mesmas que nas técnicas agrárias (podendo, no entanto, acarretar maiores custos económicos), para além de factores incontroláveis como a chuva e temperatura, que podem afectar negativamente a velocidade de descontaminação
Bio-ventilação	Existe equipamento disponível que é de fácil de instalação. Cria o mínimo de perturbações no local de operação. Combina-se facilmente com outras técnicas. Pode não ser necessário o sistema para tratamento de gases.	Grandes concentrações podem intoxicar os microorganismos. Não é adequado para determinadas condições (e.g., baixa permeabilidade do solo). Não atinge sempre os níveis de limpeza requeridos. Apenas trata zonas insaturadas, necessitando de outras técnicas para tratar zonas saturadas e águas subterrâneas.
Bio-arrastamento	Existe equipamento disponível que é de fácil utilização. Implementação com mínimo de distúrbios para o local de operação. Custos competitivos. Não requer tratamento de remoção, armazenamento ou descarga da água subterrânea.	Não pode ser usada quando existam produtos livres presentes, e quando a água subterrânea está localizada num aquífero confinado. Só pode ser usado em sistemas em que o arrastamento seja apropriado. Algumas interações físicas, químicas e biológicas mais complexas ainda não estão totalmente compreendidas. Potencial para induzir migração de constituintes.
Bio-reabilitação	Degradação de material adsorvido e dissolvido na zona infiltrada e zona saturada. Equipamento disponível e fácil de usar. Não cria resíduos.	O buraco pode ser obstruído por biomassa ou precipitados. O total de hidrocarbonetos de origem petrolífera deve ser < 50 000 ppm. Difícil de implementar se $k < 10^{-4}$ cm/s. A reabilitação pode ocorrer apenas na zona mais permeável.
Fito-remediação	É muito menos dispendiosa que as opções convencionais. Os custos de instalação são semelhantes aos das práticas e equipamentos agrícolas.	É uma técnica sazonal. Pode originar bioacumulação em animais. Aplicável apenas a baixa profundidade. Pode não conseguir atingir os objectivos pretendidos.
Atenuação natural	Gera menos resíduos e menos perturbações no ambiente natural. Fácil de usar conjuntamente com outras técnicas. Menores custos que a bio-remediação activa.	Pode requerer maiores períodos de tempo para atingir os objectivos propostos. O público pode não entender correctamente o processo. A caracterização do local pode ser mais cara e complexa. Deve ser assumida a responsabilidade pela execução da monitorização. Existe o potencial de migração dos contaminantes. A bio-remediação activa pode ser mais económica que a monitorização deste processo.

1.4.3 – Técnicas Físico-Químicas

Nesta secção são discutidas algumas das técnicas físico-químicas mais usadas na descontaminação de solos. Destas técnicas, uma das mais utilizadas é a Ventilação do Solo (“SVE”), que é uma tecnologia para tratamento de compostos orgânicos voláteis (COVs), compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs), compostos inorgânicos, bifenis policlorados (PCBs) e dioxinas existentes na zona não saturada (i.e., zona de infiltração) do solo em que se aplica uma fonte de vácuo à matriz do solo, criando um gradiente de pressão que originará o movimento do ar presente nos poços de extracção (Sparks et al., 1993; Johnson et al., 1990; Beckett et al., 1994). A bio-ventilação é uma tecnologia semelhante à ventilação do solo (SVE), mas enquanto que nesta o mecanismo principal de remoção é a volatilização, na primeira há promoção da biodegradação, sendo portanto as taxas de volatilização bem menores.

Da aplicação deste processo (ver figura 1.15) resulta uma fase gasosa que precisa de ser tratada, normalmente recorrendo-se à adsorção em carvão activado, antes de ser lançada para a atmosfera (Johnson et al., 1994; Wilson et al., 1994).

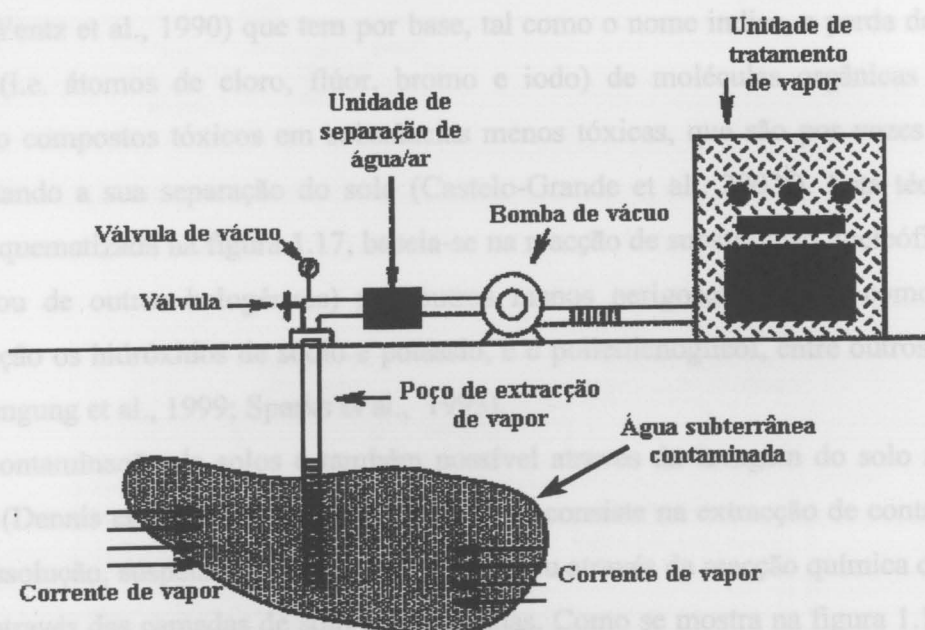


Figura 1.15 – Esquema geral da técnica de ventilação de solos contaminados (SVE) [adaptado de net (9)].

Uma outra técnica físico-química usada na remediação de solos é a de arrastamento com ar (“Airsparging”) em que há injeção directa de ar na zona saturada, o que permite, contrariamente à técnica de ventilação de solos, a descontaminação da zona saturada (ver figura 1.16). Esta

técnica permite a remoção eficaz de COVs existentes na água subterrânea de aquíferos através da sua volatilização e biodegradação (Norrison et al., 1994; Miler, 1996^b)

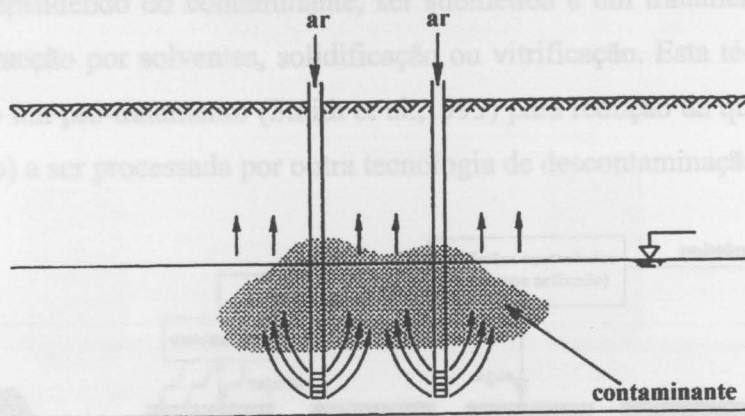


Figura 1.16 – Esquema geral da técnica de Arrastamento com ar (usualmente designada por “Airsparging”) para tratamento de solos [adaptado de net(10)].

A decloração, também designada por dehalogenação, é uma técnica química (Pendergass et al., 1991; Wentz et al., 1990) que tem por base, tal como o nome indica, a perda dos átomos de halogéneo (i.e. átomos de cloro, flúor, bromo e iodo) de moléculas orgânicas halogenadas convertendo compostos tóxicos em substâncias menos tóxicas, que são por vezes solúveis em água facilitando a sua separação do solo (Castelo-Grande et al., 2003^b). Esta técnica, que se encontra esquematizada na figura 1.17, baseia-se na reacção de substituição nucleófila de átomos de cloro (ou de outros halogéneos) por outros menos perigosos, usando como agentes de dehalogenação os hidróxidos de sódio e potássio, e o polietilenoglicol, entre outros (Nam et al., 2001; Nezengung et al., 1999; Sparks et al., 1993).

A descontaminação de solos é também possível através da lavagem do solo *in-situ* (“Soil Flushing”) (Dennis et al., 1992; Griffiths, 1995) que consiste na extracção de contaminantes do solo por dissolução, suspensão em soluções aquosas ou através da reacção química com o líquido que passa através das camadas de solo contaminadas. Como se mostra na figura 1.18, o fluido é aplicado por meio de furos de injeção, galerias para promover a infiltração ou *sprays* colocados à superfície, sendo os contaminantes arrastados pela água, a qual é posteriormente bombeada até a superfície, recorrendo-se a poços de extracção, e sujeita a tratamento (Castelo-Grande et al., 2003^b; Roote, 1997; Sparks et al., 1993).

A lavagem do solo pode também ser realizada *ex-situ* (ver figura 1.19), compreendendo neste caso as seguintes etapas: escavação, fragmentação, separação granulométrica, lavagem das diferentes fracções e destino a dar aos resíduos finais. Esta técnica permite a remoção compostos

orgânicos, inorgânicos, metais e substâncias radioactivas, podendo a sua eficiência ser aumentada recorrendo ao uso de aditivos. A lama resultante deste processo pode ser disposta num aterro ou, dependendo do contaminante, ser submetida a um tratamento específico, como por exemplo: extracção por solventes, solidificação ou vitrificação. Esta técnica é muitas vezes considerada como um pré-tratamento (Smith et al., 1993) para redução da quantidade de material (solo contaminado) a ser processada por outra tecnologia de descontaminação.

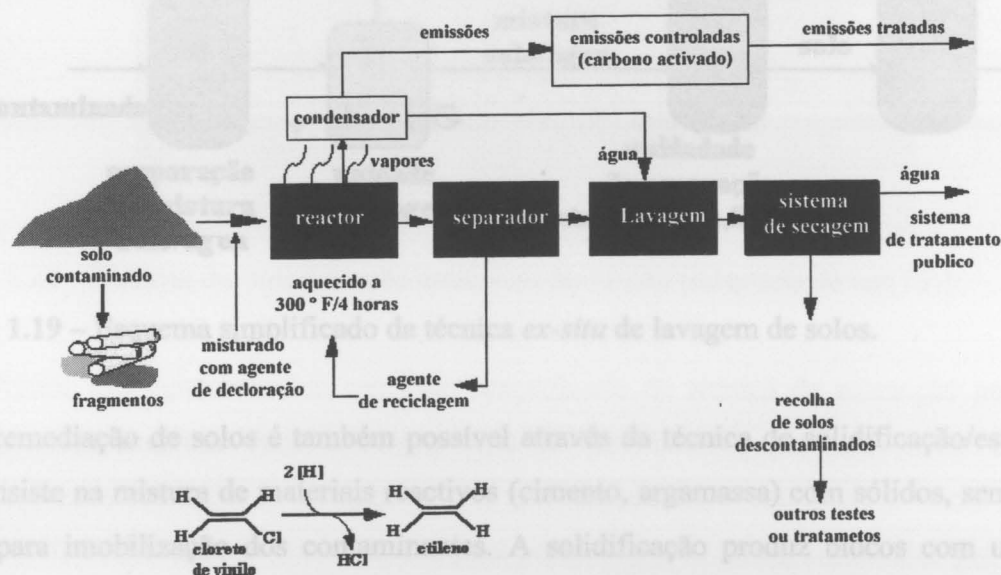


Figura 1.17 – Esquema geral da decloração (dehalogenação), incluindo-se um exemplo de uma reacção de substituição nucleófila [adaptado de net(11)].

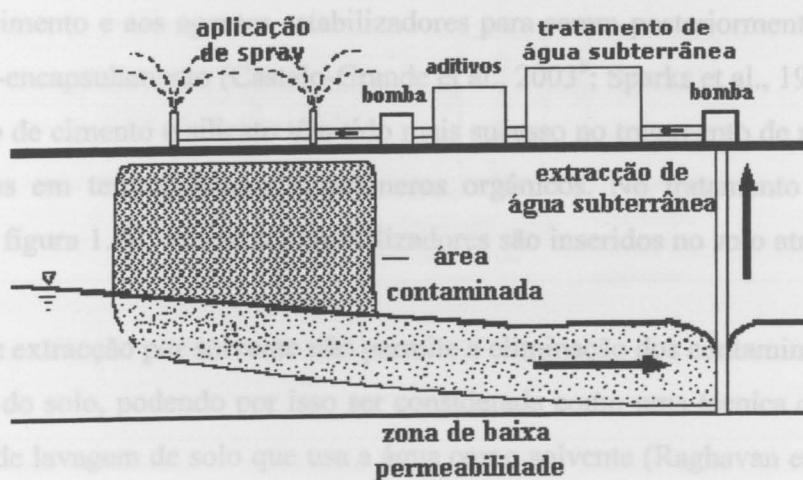


Figura 1.18 – Esquema simplificado da técnica *in-situ* de lavagem de solos [adaptado de net(12)].

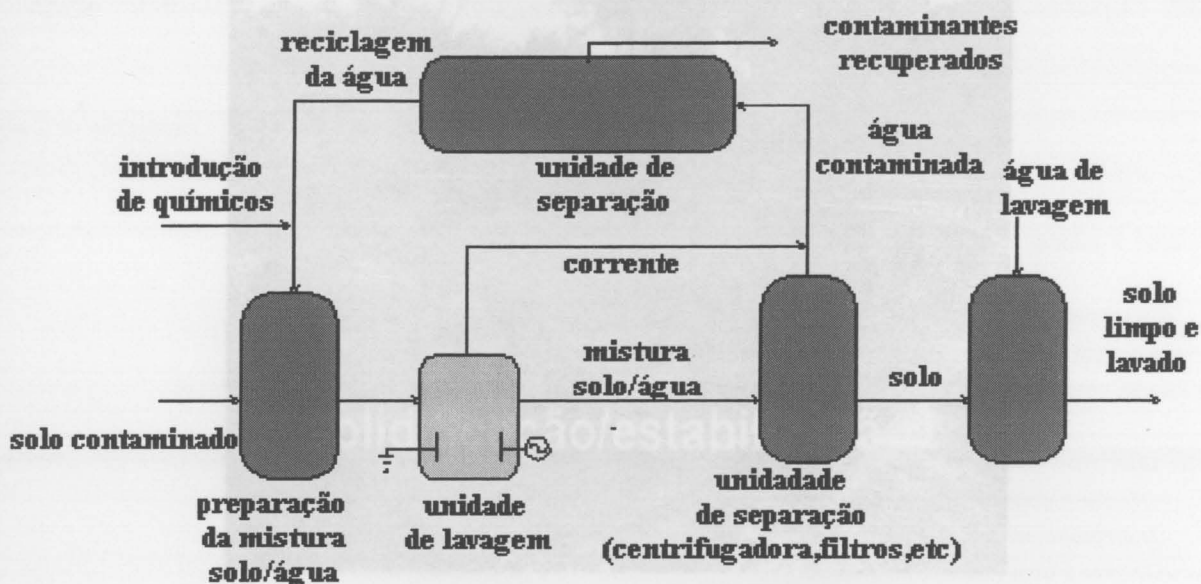


Figura 1.19 – Esquema simplificado da técnica *ex-situ* de lavagem de solos.

A remediação de solos é também possível através da técnica de solidificação/estabilização, que consiste na mistura de materiais reactivos (cimento, argamassa) com sólidos, semi-sólidos e lamas para imobilização dos contaminantes. A solidificação produz blocos com uma grande estabilidade física através da adição de agentes estabilizadores (e.g., cinzas e escórias das fornalhas) de modo a limitarem a mobilidade e solubilidade dos constituintes dos resíduos. Existem algumas variantes desta técnica, como sejam: solidificação com base de cimento (adição directa do cimento ao solo), solidificação com base de silicato (em que material como cinzas é adicionado ao cimento e aos agentes estabilizadores para serem posteriormente misturados com o solo), e micro-encapsulamento (Castelo-Grande et al., 2003^b; Sparks et al., 1993). Os processos baseados no uso de cimento e silicato têm tido mais sucesso no tratamento de resíduos perigosos que os baseados em termoplásticos e polímeros orgânicos. No tratamento *in-situ*, que está representado na figura 1.20, os agentes estabilizadores são inseridos no solo através de máquinas injectoras.

A técnica de extracção por solvente não permite a eliminação dos contaminantes, mas apenas a sua separação do solo, podendo por isso ser considerada como uma técnica de pré-tratamento, como a técnica de lavagem de solo que usa a água como solvente (Raghavan et al., 1991; Sahle-Deessie et al., 1996). O sucesso desta técnica depende da escolha do solvente, a qual deve ter em consideração o tipo de poluente que se pretende extrair (Castelo-Grande et al., 2003^b; Sparks et al., 1993).



Figura 1.20 – Sistema de solidificação/estabilização *in-situ* [adaptado de net(13)].

A figura 1.21 apresenta um esquema simplificado da técnica de extração por solvente. Deste processo resultam duas correntes, uma de solo tratado, que pode sofrer tratamentos posteriores para remoção de compostos que não tenham sido extraídos, e outra em que os contaminantes extraídos são concentrados para posteriormente serem eliminados por tratamento biológico ou químico.

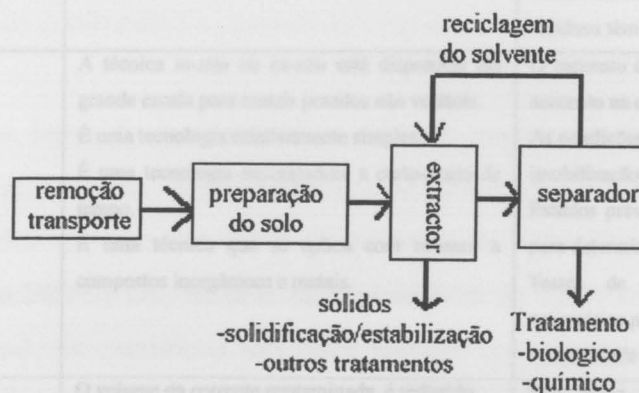


Figura 1.21 – Esquema simplificado da técnica de extração por solvente.

Na tabela 1.4 são resumidas as vantagens e desvantagens das técnicas referidas nesta secção. A análise desta tabela permite apercebermo-nos que algumas técnicas são mais apropriadas para a remoção de certos contaminantes que outras, e que em algumas situações a conjugação de diferentes técnicas pode permitir uma descontaminação mais eficaz. Não devemos esquecer, contudo, o custo associado à conjugação de diferentes técnicas de descontaminação.

Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação físico-química.

Técnica de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Ventilação de solos (SVE)	Desempenho provado, equipamento facilmente disponível e instalação simples. Distúrbios mínimos no local de operação. Pequeno tempo de uso (de 6 a 12 anos sob condições óptimas). Pode ser aplicada a locais com produtos livres, e pode ser combinada com outras tecnologias.	Redução de concentrações superiores a 90% são difíceis de atingir. Pouco efectiva quando aplicada a locais de baixa permeabilidade. Pode requerer tratamento do vapor extraído. Trata apenas a zona insaturada podendo ser necessários outros métodos para tratar a zona saturada e a água subterrânea.
Arrastamento com ar (<i>Air-sparging</i>)	Tecnologia bem conhecida e equipamento facilmente disponível. Perturbação mínima do local. Custos competitivos. Não requer remoção, tratamento, armazenagem ou descargas para a água subterrânea.	Não aplicável a produtos livres (estes têm de ser retirados <i>a priori</i>) e aquíferos confinados. Pode originar migração de contaminantes. Longa fase piloto para testar e monitorizar o controlo de vapores e limites de migração.
Dehalogenação	Pode ser usada para tratar PBCs com eficiências da ordem dos 98%, permitindo atingir concentrações de 1 ppm. Pode ser uma solução permanente.	Existem várias limitações à aplicação desta técnica, entre as quais: concentrações elevadas de contaminantes (> 5%), baixo pH, elevada humidade e presença de outros reagentes alcalinos tais como alumínio.
Lavagem do solo	Comercialmente disponível. Diminui o volume de contaminantes, tornando o seu posterior tratamento ou disposição menos problemáticos.	A toxicidade do contaminante mantém-se. Se o solo contém grande percentagem de areia fina, que passa através do processo, ou argila, que absorve o contaminante, o processo torna-se ineficiente. Custos associados com os tratamentos posteriores dos resíduos têm de ser considerados.
Solidificação/Estabilização	A técnica <i>in-situ</i> ou <i>ex-situ</i> está disponível em grande escala para metais pesados não voláteis. É uma tecnologia relativamente simples. É uma tecnologia encorajadora a curto-prazo de tempo. É uma técnica que se aplica com sucesso a compostos inorgânicos e metais.	O aumento de volume do material tratado implica um aumento na quantidade de reagentes. As condições ambientais podem afectar a longo prazo a imobilização. Estudos prévios de tratamento podem ser necessários para determinar os agentes estabilizadores adequados. Testes de lixiviação e compressibilidade são necessários para calcular a integridade do produto. A toxicidade do contaminante não é reduzida.
Extracção por solvente	O volume da corrente contaminada é reduzido. Pode efectuar-se a recuperação e posterior tratamento do contaminante.	Não reduz a toxicidade do contaminante, apenas promove a sua concentração. Em geral esta técnica é menos eficiente em moléculas de elevado peso molecular. Não é efectiva em compostos não orgânicos.

1.4.4 – Técnicas Térmicas

De seguida, são focadas algumas das técnicas térmicas usadas para descontaminação de solos. Uma das mais utilizadas é a incineração térmica, que consiste numa combustão dos

contaminantes orgânicos a temperatura elevada e na presença de oxigénio suficiente para converter os contaminantes em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), promovendo assim a sua destruição (Everaert et al., 2002).

Esta técnica permite o tratamento efectivo de solos, sedimentos, compostos halogenados e não halogenados, pesticidas, PCBs e dioxinas/furanos, existindo várias unidades a operar à escala industrial.

Os incineradores podem ser divididos em dois tipos: recuperativos (permutador de tubo e carcaça) e regenerativos (permutador cerâmico), conforme o tipo de recuperação de energia adoptado.

Os sistemas regenerativos são capazes de suportar temperaturas elevadas e permitem recuperar até cerca de 90% da energia de combustão (McInnes, 1995), apresentando contudo um custo capital bastante superior aos sistemas recuperativos, que é contrabalançado com custos inferiores de operação.

No projecto destes incineradores temos de ter bem presentes os três T's: temperatura, turbulência e tempo de residência. A correcta combinação destes parâmetros poderá significar um ganho de eficiência até aos 95%. A temperatura depende do tipo de contaminantes, a turbulência influencia o grau de oxigenação da mistura e o tempo de residência deve permitir a combustão completa (Everaert et al., 2002).

O processo de incineração produz contudo três tipos de resíduos: sólidos do incinerador, gases do fuel (gases de combustão) e, quando há tratamento de gases ácidos, água do sistema de lavagem.

Para além destes tipos de incineradores, existem também incineradores catalíticos, que funcionam de forma semelhante, tendo os mesmos objectivos que a incineração térmica, mas que utilizam um catalisador que permite que a temperatura de activação da reacção de combustão esteja entre os 320 e 800°C; i.e., metade da temperatura de funcionamento dos incineradores térmicos. Os incineradores catalíticos são mais seguros que os incineradores térmicos, tendo custos energéticos inferiores e emissões gasosas menos poluentes (McInnes, 1995), contudo, os custos de capital são superiores, é necessária a regeneração/substituição periódica do catalisador, e requerem uma maior área de implementação no solo (Siagm et al., 1993). Na figura 1.22 é apresentado o funcionamento de um sistema de incineração, com as identificação das diferentes correntes do processo.

Um método bastante usado para remover compostos orgânicos voláteis (COVs) e semi-voláteis (COSVs) dos sedimentos contaminados é a desorção térmica, que se encontra representada na figura 1.23 (Castelo-Grande et al., 2003^b; Anon, 1992; Nuy, 1993; Troxler et

al., 1993). Embora não seja dos mais usados na remoção de compostos inorgânicos, pode, contudo, ser usado na remoção de metais voláteis com sistemas a operar a temperaturas mais elevadas (Fisher et al., 1992). O tratamento consiste em aquecer a matriz do solo a uma temperatura elevada (300-550°C), o suficiente para provocar a desorção da água e dos contaminantes do solo e a sua vaporização.

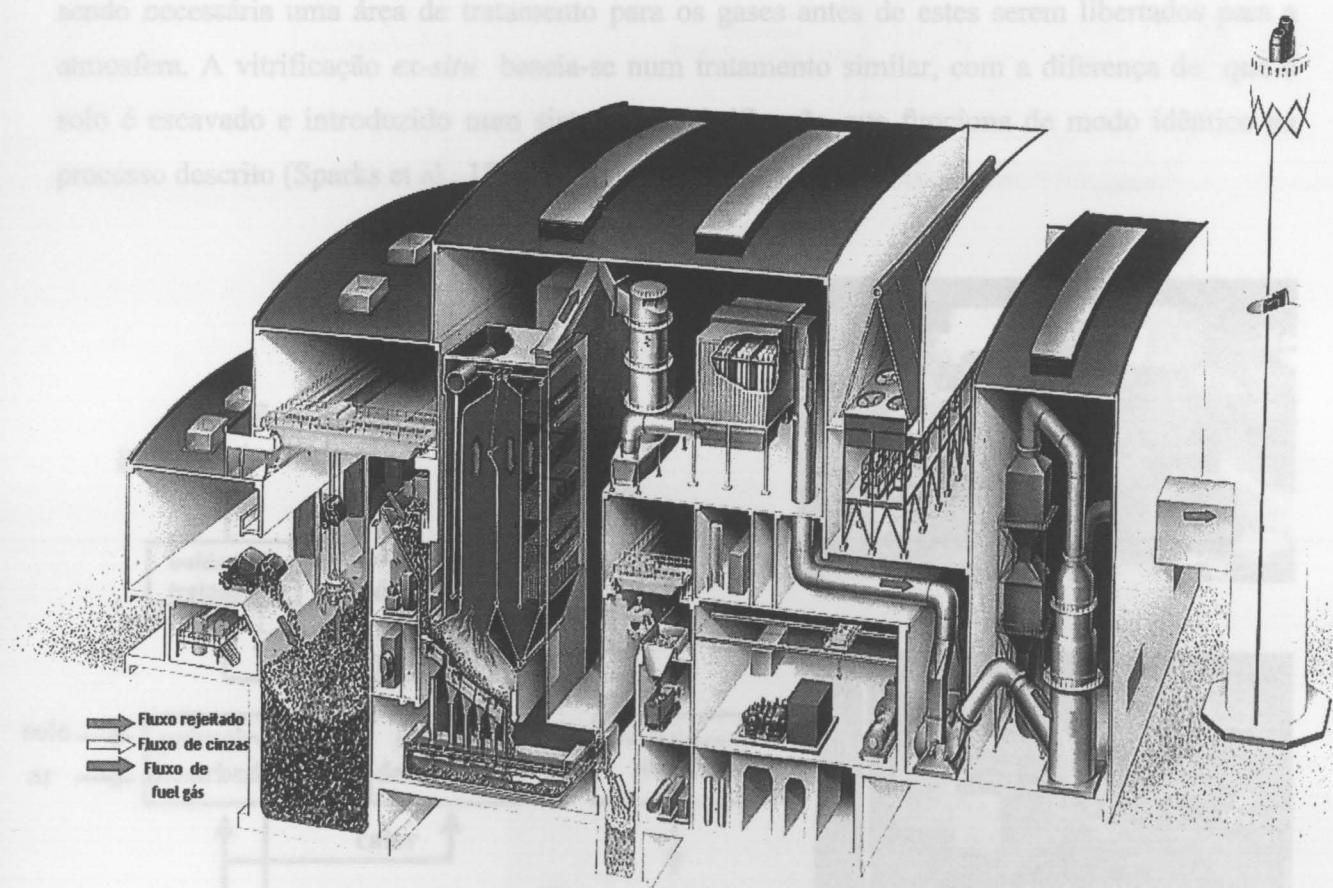


Figura 1.22 – Planta de um sistema de incineração, com os diferentes fluxos existentes [adaptado de net(14)].

A temperatura a que ocorre este processo é inferior à temperatura de combustão, podendo, todavia, verificar-se a decomposição dos compostos mais simples (Sparks et al., 1993; Troxler et al., 1993). Os vapores orgânicos que resultam deste processo são recolhidos e tratados numa unidade de tratamento secundária (câmara de oxidação catalítica, condensador ou unidade de adsorção) antes de serem enviados para a atmosfera. Por fim, os solos tratados são arrefecidos, estabilizados, a humidade ajustada, e posteriormente recolocados no local original.

Uma outra técnica térmica de descontaminação de solos é a vitrificação, em que o solo contaminado é convertido num produto em estado vítreo e portanto estável. Esta técnica pode ser

aplicada *in-situ* ou *ex-situ*. A vitrificação *in-situ* consiste na inserção de eléctrodos de grafite no solo a tratar criando-se uma elevada corrente eléctrica, sendo que o calor libertado provoca a fusão da matriz do solo (Castelo-Grande et al., 2003^b). À medida que a zona vitrificada vai crescendo, vai incorporando os contaminantes inorgânicos. Os componentes orgânicos pirolisados migram até a zona de vitrificação onde são queimados na presença de oxigénio, sendo necessária uma área de tratamento para os gases antes de estes serem libertados para a atmosfera. A vitrificação *ex-situ* baseia-se num tratamento similar, com a diferença de que o solo é escavado e introduzido num sistema de vitrificação que funciona de modo idêntico ao processo descrito (Sparks et al., 1993).

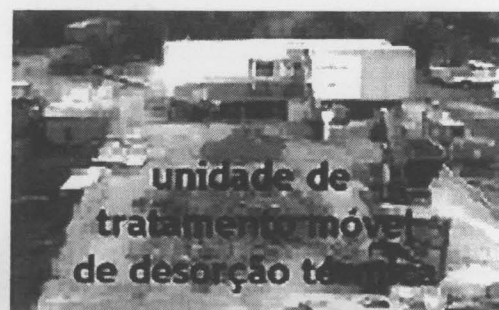
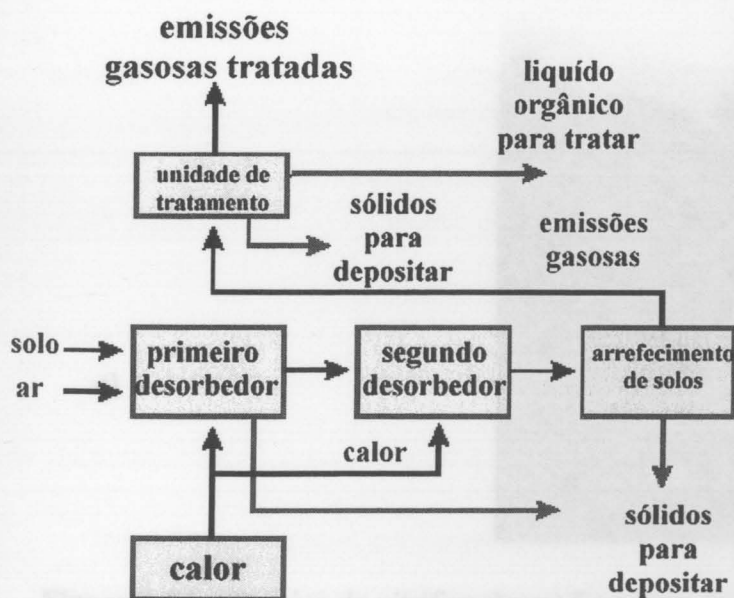


Figura 1.23 – Esquema geral do funcionamento da técnica da adsorção térmica e imagens de unidades fixa e móvel [adaptado de net(15) e net(16)].

Na figura 1.24 são apresentados esquemas do funcionamento da técnica de vitrificação *ex-situ* e *in-situ*.

Na tabela 1.5 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens das técnicas térmicas que acabamos de descrever nesta secção.

Tabela 1.5 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação térmicas.

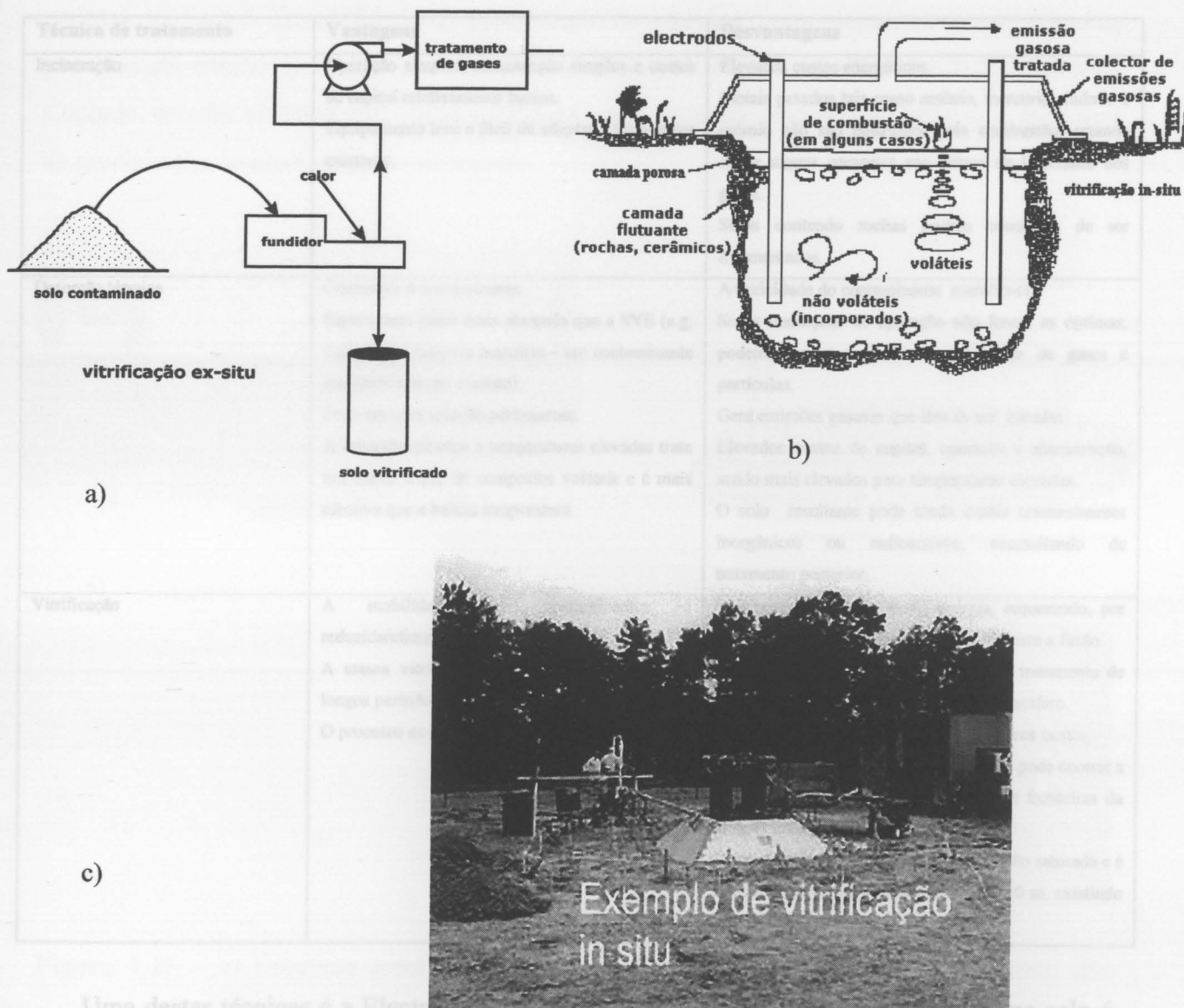


Figura 1.24 – Técnica de vitrificação: a) Esquema do funcionamento da aplicação *ex-situ*; b) um esquema geral da aplicação *in-situ*; c) um exemplo da aplicação da técnica *in-situ* em solo contaminado [adaptado de net(17), net(18) e net(19)].

1.4.5 – Técnicas Especiais

Existem também algumas técnicas que podemos designar por especiais, ou por outras técnicas, que se encontram em fase de desenvolvimento e têm vindo a merecer um estudo mais aprofundado com vista a melhorar a sua eficiência. Algumas destas técnicas (as que provavelmente terão mais impacto junto do público) serão referidas nos parágrafos seguintes.

Tabela 1.5 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação térmicas.

Técnica de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Incineração	Operação simples, manutenção simples e custos de capital relativamente baixos. Equipamento leve e fácil de adaptar a instalações existente.	Elevados custos energéticos. Metais pesados tais como arsénio, mercúrio, cádmio e crómio não são destruídos pela combustão, estando assim alguns presentes nas cinzas ou libertados nos gases. Solos contendo rochas podem necessitar de ser fragmentados.
Desorção térmica	Concentra o contaminante. Separa uma gama mais alargada que a SVE (e.g. é efectiva a remover mercúrio – um contaminante inorgânico muito comum). Pode ser uma solução permanente. A desorção térmica a temperaturas elevadas trata um maior leque de compostos voláteis e é mais efectiva que a baixas temperatura.	A toxicidade do contaminante mantém-se. Se as condições de operação não forem as óptimas, podem ocorrer emissões significativas de gases e partículas. Gera emissões gasosas que têm de ser tratadas. Elevados custos de capital, operação e manutenção, sendo mais elevados para temperaturas elevadas. O solo resultante pode ainda conter contaminantes inorgânicos ou radioactivos, necessitando de tratamento posterior.
Vitrificação	A mobilidade dos contaminantes é reduzida/eliminada. A massa vitrificada resiste às intempéries por longos períodos de tempo. O processo <i>ex-situ</i> existe à escala comercial.	O processo consome muita energia, requerendo, por vezes, temperaturas acima dos 1650°C para a fusão. É necessário um sistema de recolha e tratamento de gases antes destes serem lançados na atmosfera. A água afecta o processo e aumenta os seus custos. Durante o processo de tratamento <i>in-situ</i> pode ocorrer a volatilização e migração para além das fronteiras da área de tratamento. O tratamento <i>in-situ</i> é limitado à zona não saturada e é apenas efectivo até à profundidade de 10 m, existindo este processo apenas à escala-piloto.

Uma destas técnicas é a Electrocínética, em que o movimento dos contaminantes no solo é induzido por uma corrente eléctrica de baixa voltagem, da ordem dos mA/cm², que é criada por dois eléctrodos colocados no solo (ver figura 1.25). Esta técnica é bastante efectiva na remoção de metais pesados e compostos orgânicos polares em solos de baixa permeabilidade, lamas ou sedimentos marinhos (Costarramone et al., 1998; Yu et al., 1998). Quando a corrente eléctrica é aplicada o primeiro fenómeno que ocorre é a electrólise da água, tornando a solução junto do ânodo ácida devido à produção de hidrogeniões e libertação de oxigénio. Esta “frente ácida” do ânodo desloca-se até ao cátodo por migração levando à desorção dos contaminantes do solo. Esta migração envolve fenómenos como a electro-osmose (movimento da mistura de solo para o cátodo), electromigração (transporte de iões e complexos iónicos para eléctrodos opostos), e electroforese (transporte de partículas carregadas e colóides sob a influência do campo eléctrico) (Pamukcu et al., 1994). Os contaminantes que chegam ao eléctrodo podem ser removidos por

precipitação/co-precipitação, bombagem próxima do eléctrodo ou complexação com iões de permuta iónica. A possibilidade de precipitação de espécies, como sejam os metais pesados, próximo do cátodo tem sido um dos principais impedimentos à utilização deste processo. Contudo, estudos recentes têm vindo a melhorar este processo, tentando ultrapassar o problema da precipitação de espécies junto do cátodo.

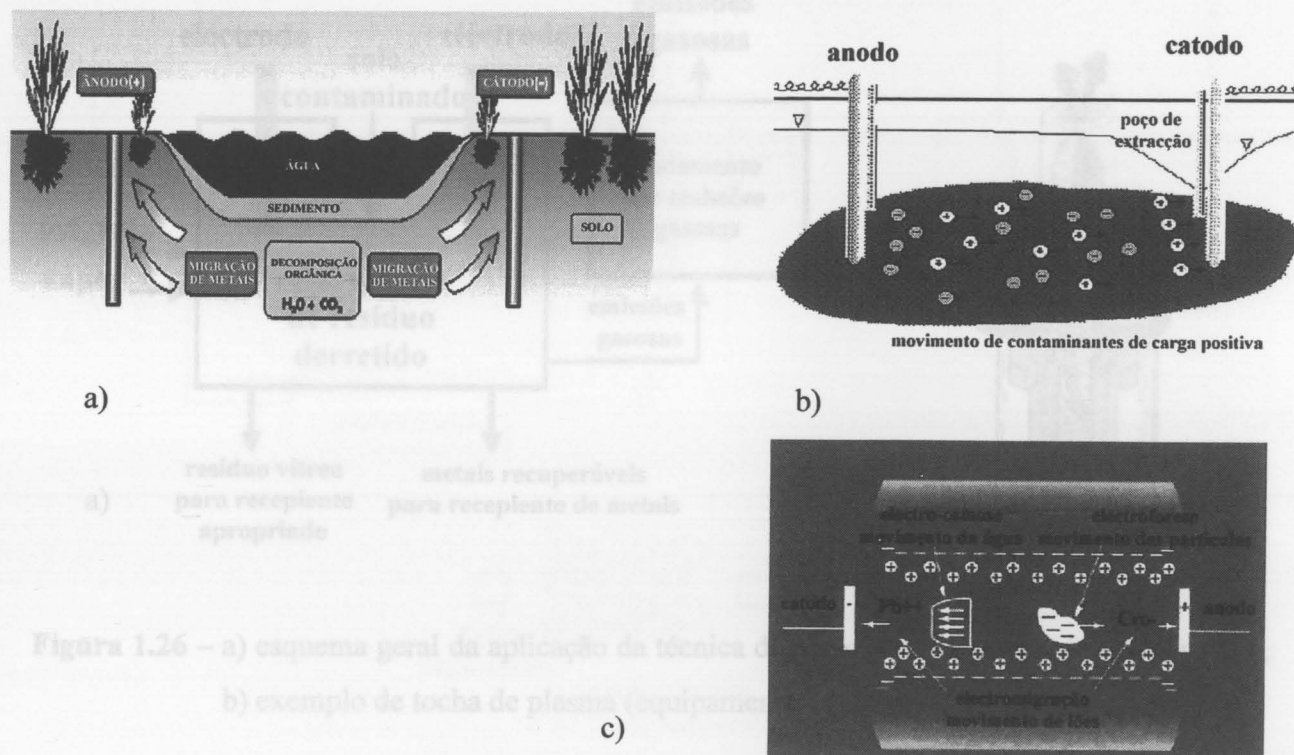


Figura 1.25 – a) Esquema geral da electrocinética *in-situ*; b) esquema do movimento dos contaminantes; c) esquema geral em que são apresentados os fenómenos que ocorrem neste processo [adaptado de (Pack, 1997)].

Uma técnica que têm vindo a ser explorada em vários sectores, entre os quais a descontaminação de solos, é a técnica do plasma, que está representada esquematicamente na figura 1.26. Esta tecnologia tem-se revelado mais eficiente sob o ponto de vista energético que as tecnologias térmicas (Vitale et al., 1996).

No sistema de plasma um gás é aquecido a temperaturas extremas para criar o plasma. Quando o solo contaminado é colocado próximo do plasma dá-se o seu aquecimento até temperaturas extremas existindo nestas condições ausência de moléculas de oxigénio. Nestas condições os compostos orgânicos são degradados podendo, contudo, não serem totalmente quebrados, e os compostos inorgânicos (metais, radicais reactivos) sofrem um processo de

vitrificação. Produtos da combustão incompleta, como dioxinas e furanos, podem surgir neste passo levando à necessidade de um segundo tratamento. Esta tecnologia pode ser usada para tratar misturas de resíduos, lamas e sólidos, não sendo recomendada quando os contaminantes são sais, pois estes dificilmente ficam imobilizados no estado vítreo.

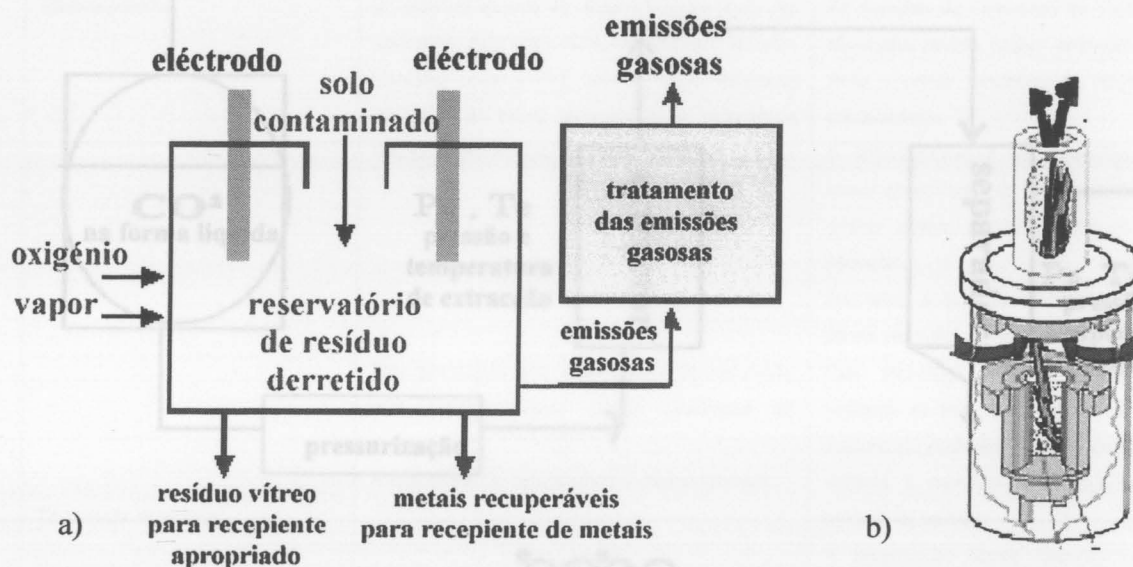


Figura 1.26 – a) esquema geral da aplicação da técnica de plasma na descontaminação de solos; b) exemplo de tocha de plasma (equipamento) [adaptado de net(20)]

Uma outra técnica que tem sido recentemente sugerida para a descontaminação de solos é a extracção supercrítica, que é uma tecnologia que se baseia na aplicação de fluidos supercríticos como agentes de separação (Castelo-Grande et al., 2003^b; Laitinen et al., 1994; Montero et al., 1997). Um fluido supercrítico é qualquer substância a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico. Esta técnica tem como grande vantagem a possibilidade de usar compostos como CO₂ e H₂O, que são solventes “amigos do ambiente”. Uma outra vantagem no uso de fluidos supercríticos é a possibilidade de controlar as suas características, como seja o seu poder de dissolução, através que pequenas alterações na pressão e temperatura de operação, o que torna estes solventes adequados para a extracção de uma gama alargada de contaminantes. Para além das vantagens apontadas, uma das principais razões que nos levaram a escolher a extracção supercrítica para a remoção de pesticidas de solos foi a possibilidade de se realizar a extracção de contaminantes sem alterar a estrutura do solo e sem deixar resíduos de solvente. A figura 1.27 apresenta esquematicamente um processo de extracção supercrítica, que é constituído por três etapas principais: uma de pressurização, uma de extracção e uma de separação. Uma

descrição mais detalhada deste processo será apresentada na secção 2.3 do capítulo 2. Na tabela 1.6 são apresentadas algumas vantagens e desvantagens das técnicas referidas anteriormente nesta secção.

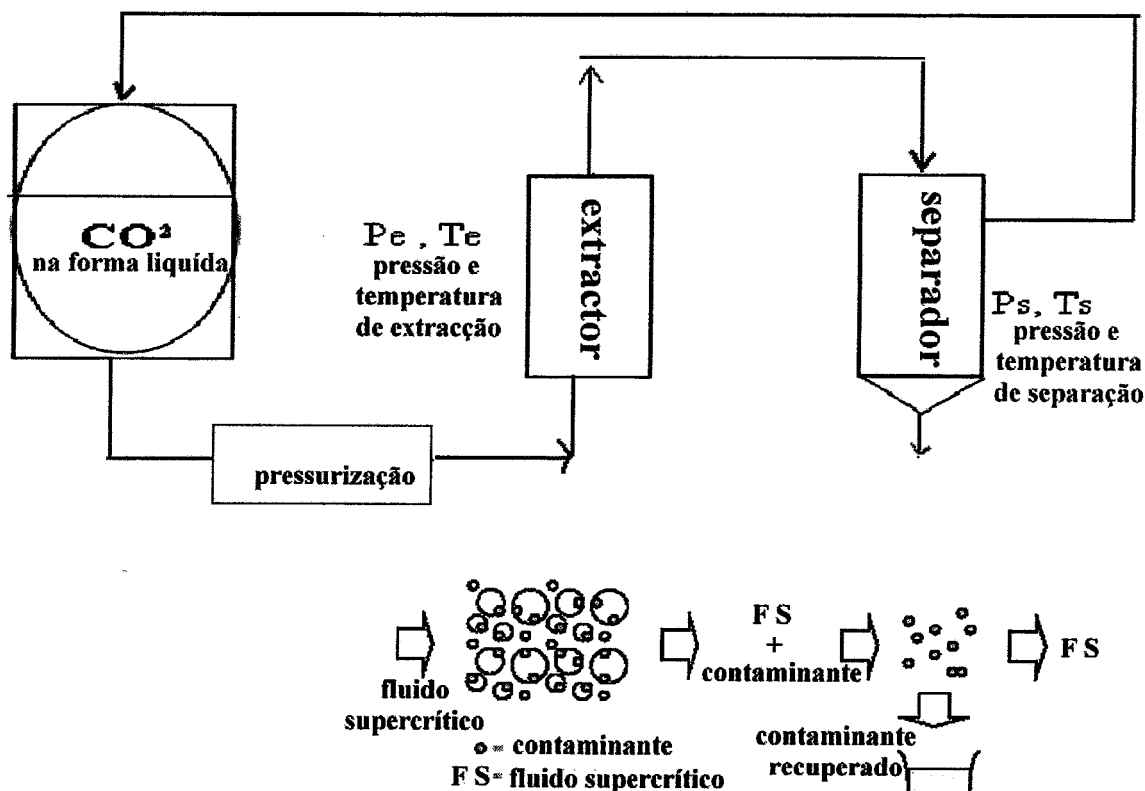


Figura 1.27 – Esquema geral de um sistema de extração supercrítica e um esquema geral das interações que tem lugar entre o fluido supercrítico e o contaminante [adaptado de (Bretti, 2000)].

No Anexo B apresentam-se para diferentes tipos de contaminantes as técnicas de tratamento mais aconselhadas, sendo feita no Anexo C uma comparação económica das diferentes técnicas existentes para a remoção de PCBs/PAHs. A restrição da análise económica a estes contaminantes ficou-se a dever ao facto de não existirem valores disponíveis para outras situações.

Tabela 1.6 – Vantagens e desvantagens de algumas técnicas de descontaminação especiais.

Técnica de tratamento	Vantagens	Desvantagens
Electrocinética	É uma técnica <i>in-situ</i>. As necessidades energéticas são baixas quando comparada com outros processos de descontaminação. Recupera contaminantes iónicos que são difíceis de remover através de outras técnicas, dado que costumam ficar adsorvidos nas partículas de solo. Técnicas como a SVE não são muito eficientes em solos de baixa permeabilidade, permitindo este processo ultrapassar esse problema.	É um processo limitado pela solubilidade dos contaminantes e adsorção no solo. Metais pesados no seu estado metálico não tem sido eficientemente dissolvidos e separados em amostras de solo. As reacções de electrólise na vizinhança dos eléctrodos podem causar variações de pH do meio, e causar mudanças na solubilidade do contaminante. A heterogeneidade ou anomalias no local, como quantidades de ferro e óxido de ferro, podem causar diminuição da eficiência da remoção. Por vezes a migração pode ser lenta, de tal forma que a descontaminação seja insuficiente.
Tecnologia de plasma	Esta tecnologia está relativamente desenvolvida, mas ainda enfrenta alguns problemas de operação. A tecnologia já está disponível comercialmente.	Esta tecnologia cria uma variedade de resíduos, as emissões gasosas necessitam de tratamento, podendo conter radicais e metais voláteis e mercúrio, necessitando de uma unidade de recolha. A manutenção destes sistemas tem de ser contínua para além de ser complexa. São necessários mais testes para determinar se os radicais ficam no estado vítreo ou são tratados no gases de emissão.
Extracção supercrítica	A ESC de poluentes orgânicos de amostras de solos com CO₂ é mais rápida, menos exigente em termos de mão-de-obra, e em muitos casos mais completa que a extracção com solventes orgânicos. Dada a sua eficiência e rapidez os laboratórios têm adoptado cada vez mais esta técnica na análise ambiental, sendo por isso um método aceite para análise de solos contaminados. Muitos fabricantes têm produzido equipamento analítico baseado nesta técnica. A ESC pode também ser usada, para além da remediação de solos, em outras aplicações ambientais como regeneração de carvão activado e limpeza de correntes aquosas. A ESC pode ainda ser acoplada a outras tecnologias, que irão reduzir ou eliminar o contaminante extraído, como é o caso da biodegradação.	Dependendo do tipo de contaminante pode-se ter maior ou menor recuperação, tendo por vezes de usar co-solventes para atingir maiores recuperações. É uma técnica ainda em estado de desenvolvimento na área de tratamento de solos. Esta técnica apresenta custos de equipamento elevados relativamente às técnicas tradicionais, sendo contudo os custos de operação relativamente baixos.

2 – EXTRACÇÃO DA ATRAZINA DO SOLO POR EXTRACÇÃO SUPERCRÍTICA

2.1 – Contaminação do Solo com Pesticidas

A necessidade das sociedades industriais modernas de incrementar a produção agrícola e conservar as características organolépticas dos produtos frescos por períodos de tempo cada vez mais longos, tem levado ao uso crescente de pesticidas, e mais recentemente de produtos transgénicos, para combater diferentes tipos de pragas. Pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias usada para destruir, suprimir, controlar ou alterar o ciclo de qualquer peste. Os pesticidas podem ser naturais, sintéticos ou até mesmo organismos vivos (NSW - National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals) [ver net (21)].

O uso de pesticidas generalizou-se a partir da segunda guerra mundial e está estritamente ligado com as mudanças introduzidas nos modelos de produção e cultivo que duplicaram a produtividade agrícola em relação às restantes actividades económicas. Os pesticidas por si só são responsáveis por trinta por cento deste aumento. Embora seja inegável que os pesticidas tenham beneficiado a produção agrícola e o combate a doenças como a malária, a febre amarela, a dengue e a eliminação de numerosos parasitas externos e internos, o uso contínuo e despreocupado de pesticidas, para além da ausência de normas efectivas de prevenção, determinaram o aparecimento de problemas de saúde humana e sobrevivência de numerosas espécies.

De facto, os pesticidas são uma espada de dois gumes, são a grande solução para a luta contra a fome e enfermidades da humanidade tendo ajudado a salvar milhões de vidas, contudo, o seu uso continuado acaba por contaminar os alimentos e os recursos naturais com substâncias nocivas à saúde humana, que são muitas vezes cancerígenas (Castelo-Grande et al., 2003^a).

O contacto com os pesticidas e a sua entrada no organismo através da pele, da inalação ou da ingestão ocorre por exposição laboral ou doméstica devido a usos e aplicações incorrectas, para além da falta de medidas preventivas, medidas de protecção e de armazenamento adequado. Os efeitos indesejados produzidos dependem do tipo de pesticida, da dosagem, da via de contacto e do tempo de exposição. Como a biotransformação dos pesticidas é muito lenta, estes provocam efeitos cumulativos em pessoas expostas, podendo inclusive potenciar os efeitos nefastos de compostos similares por um factor de 100 ou superior.

A aplicação sistemática de pesticidas altera o equilíbrio existente na cadeia trófica normal ao causar o desaparecimento e/ou diminuição dos inimigos naturais das pragas, o empobrecimento da biodiversidade, a proliferação de espécies antagónicas daquelas que se extinguíram,

provocando novos desequilíbrios ecológicos e o aparecimento de novas pragas. Na figura 2.1 é representado o ciclo dos pesticidas no meio ambiente, em que se pode verificar a sua interacção com o meio ambiente e com os organismos vivos.

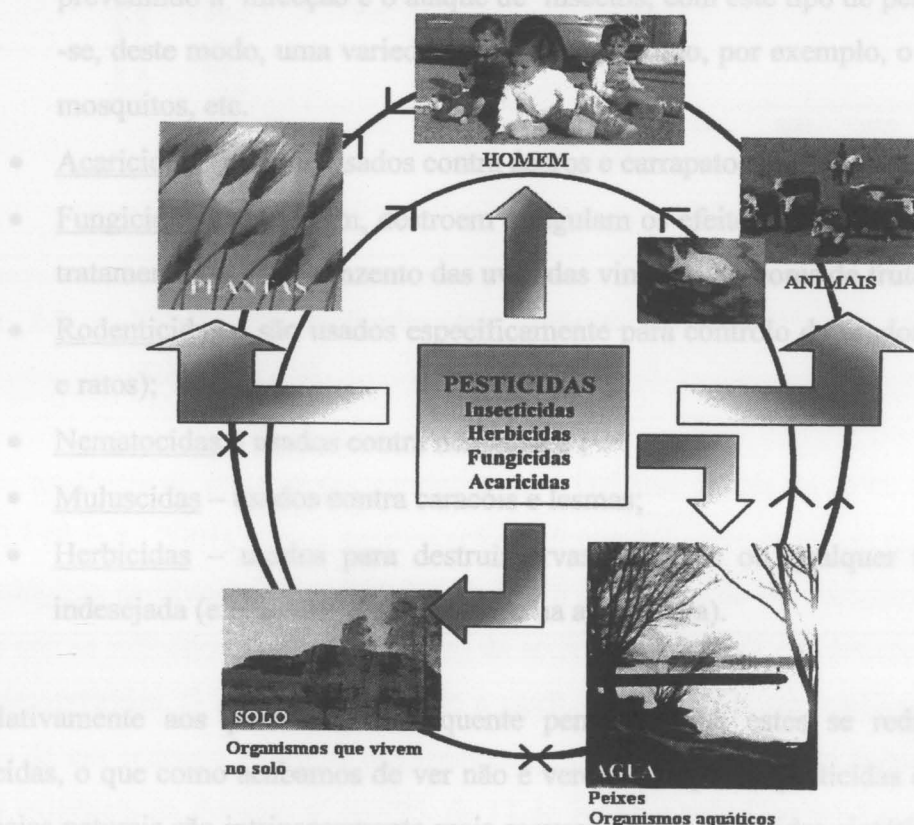


Figura 2.1 – Ciclo dos pesticidas no meio ambiente [adaptado net(22)].

O primeiro pesticida utilizado foi o DDT nos anos 40, apresentado ao mundo como a solução para todas as pragas e sem efeitos negativos para o homem, tendo o seu inventor ganho o prémio Nobel. De facto, milhões de pessoas não estariam hoje vivas se não fosse o uso do DDT no controlo dos mosquitos transportadores da malária e outras doenças (dengue). A sua facilidade de obtenção e aplicação, bem como a rapidez dos seus resultados e os seus custos reduzidos, levaram rapidamente ao aumento do seu uso indiscriminado, sem se suspeitar dos efeitos negativos sobre os seres vivos e o ambiente. Efeitos estes, que ainda hoje persistem.

A classificação dos pesticidas é variável conforme os objectivos em vista. Deste modo, esta classificação pode ser efectuada em função: da natureza do inimigo a combater, do seu uso, do modo de actuação, das vias de penetração, da composição química e da toxicidade, entre outros.

Considerando, a título de exemplo, a classificação dos pesticidas em função da natureza do inimigo a combater, teremos as seguintes classes:

- Bactericidas - que destroem, suprimem ou previnem a proliferação de bactérias (e.g. produtos usados em piscinas e jardins);
- Insecticidas - usam-se para destruir, suprimir ou atordoar, inibindo a alimentação ou prevenindo a infecção e o ataque de insectos; com este tipo de pesticidas controlam-se, deste modo, uma variedade de insectos, como, por exemplo, o pulgão, a traça, os mosquitos, etc.
- Acaricidas – que são usados contra ácaros e carrapatos;
- Fungicidas – controlam, destroem e regulam os efeitos dos fungos (e.g. utilização no tratamento do bolor cinzento das uvas das vinhas ou árvores de frutos);
- Rodenticidas – são usados especificamente para controlo de roedores (e.g. ratazanas e ratos);
- Nematocidas – usados contra nemátodos ;
- Muluscidas – usados contra caracóis e lesmas;
- Herbicidas – usados para destruir ervas daninhas ou qualquer tipo de vegetação indesejada (e.g. usam-se em jardins e na agricultura).

Relativamente aos pesticidas é frequente pensar-se que estes se reduzem apenas aos insecticidas, o que como acabamos de ver não é verdade, e que os pesticidas obtidos a partir de substâncias naturais são intrinsecamente mais seguros que os pesticidas sintéticos produzidos ou comercializados, o que também não é verdade. Na realidade, todas as substâncias envolvem riscos quando usadas para controlar pestes. Por exemplo, a substância tóxica 1080 (fluoroacetato de sódio), que é usada para matar animais, como coelhos e raposas, faz parte da constituição de muitas plantas Australianas.

Embora os pesticidas tenham sido desenvolvidos para resolver problemas específicos, o seu uso gera inúmeros efeitos indesejados como a geração de organismos resistentes, a persistência ambiental de resíduos tóxicos, a contaminação de recursos hídricos, e a degradação da flora e da fauna.

A agricultura moderna depende sem dúvida do uso de pesticidas. Estes basicamente são usados na agricultura com três finalidades: obtenção de grandes produções, melhor qualidade das culturas, redução do trabalho e gastos com energia. Em Portugal, como se pode ver pela figura 2.2, assistiu-se a um crescimento contínuo do consumo de pesticidas entre 1991 e 1998 (R.E.A.,1999).

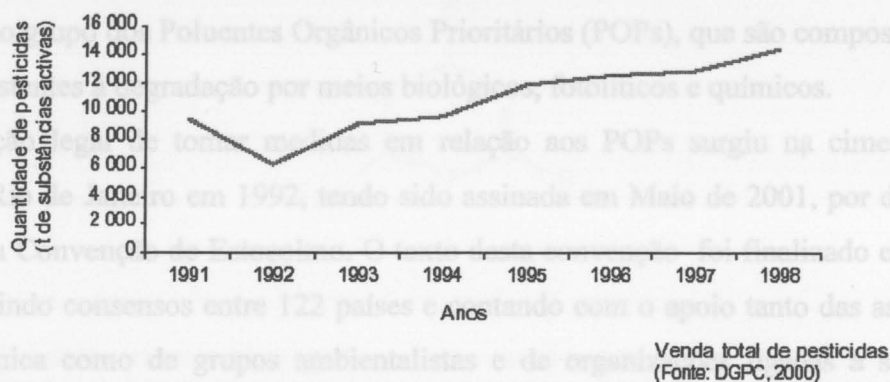


Figura 2.2 – Vendas de pesticidas em Portugal desde 1991 até 1998 [adaptado de (R.E.A.,1999)].

Esta tendência de crescimento continuou-se a verificar depois de 1998, como demonstra a figura 2.3 (R.E.A., 2001). Para a interpretação da figura 2.2, deve-se ter em atenção as condições meteorológicas desfavoráveis verificadas no início da década de 90, caracterizada por períodos de seca que se reflectiram num decréscimo da actividade agrícola e consequente diminuição da venda de pesticidas. O aumento verificado a partir de 1995 pode ser justificado, em parte, pela inclusão de um pequeno grupo de empresas cujas vendas até então não tinham sido incluídas e que por exigência da Portaria nº 563/95, de 12 de Junho e pelo Decreto-Lei nº 94/98, de 15 de Abril, o passaram a ser.

A contribuição do sector agrícola na produção de riqueza nacional tem vindo a decrescer, tendo contribuído em 2001 com apenas 4%, mas não nos devemos esquecer que este sector tem um grande impacto no ambiente. Apesar de alguns indicadores se manterem, o crescimento da venda de pesticidas, deve ser avaliado com atenção, dado que implica uma possível contaminação do solo, da água e origem de problemas para a saúde humana.

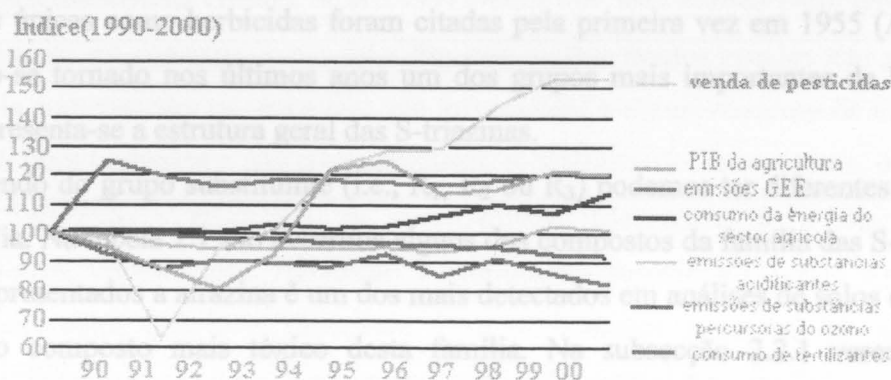


Figura 2.3 – Perfil do sector da agricultura [adaptado do (R.E.A.,2001)].

A importância da redução do consumo de pesticidas é evidenciada pelo facto de alguns deles pertencerem ao grupo dos Poluentes Orgânicos Prioritários (POPs), que são compostos orgânicos altamente resistentes à degradação por meios biológicos, fotolíticos e químicos.

A obrigação legal de tomar medidas em relação aos POPs surgiu na cimeira da Terra, realizada no Rio de Janeiro em 1992, tendo sido assinada em Maio de 2001, por diplomatas de todo mundo, a Convenção de Estocolmo. O texto desta convenção foi finalizado em Dezembro de 2000, reunindo consensos entre 122 países e contando com o apoio tanto das associações da indústria química como de grupos ambientalistas e de organizações ligadas à saúde pública (incluindo as mais de 300 organizações não governamentais (ONGs) participantes) (Curtis et al., 2001).

Alguns avanços têm sido conseguidos para a substituição dos pesticidas mais perigosos, mas é indispensável que a solução encontrada seja economicamente competitiva principalmente se tivermos em consideração que são os países menos desenvolvidos os que estão mais sujeitos aos efeitos nefastos dos pesticidas.

2.2 – Triazinas

Nesta tese vamos estudar a remoção da atrazina de solos contaminados, que é um pesticida que pertence ao grupo das triazinas. As propriedades das S-triazinas foram descobertas em 1952, por um grupo de investigadores da J.R. Geigy LTD (net(23)) na Suíça. As suas primeiras aplicações tiveram lugar em 1954, quando foi observada a sua acção sobre as plantas. As triazinas, que são usadas no controlo de ervas daninhas, são compostos ligeiramente polares, francamente básicos e muito estáveis. A sua estabilidade é explicada pela configuração electrónica do seu anel heterocíclico que é formado por átomos de elementos diferentes, sendo no caso das triazinas formado por átomos de nitrogénio e carbono. A maioria das triazinas são simétricas, designando-se por S-triazinas. A acção selectiva destes compostos e as suas propriedades únicas como herbicidas foram citadas pela primeira vez em 1955 (Almeida et al., 1985), tendo-se tornado nos últimos anos um dos grupos mais importantes de herbicidas. Na figura 2.4 apresenta-se a estrutura geral das S-triazinas.

Dependendo do grupo substituinte (i.e., R_1 , R_2 ou R_3) podemos ter diferentes compostos da mesma família. Na tabela 2.1 são descritos alguns dos compostos da família das S-triazinas. Dos compostos apresentados a atrazina é um dos mais detectados em análises de solos e águas, sendo igualmente o composto mais tóxico desta família. Na subsecção 2.2.1 veremos em mais pormenor algumas das características deste composto.

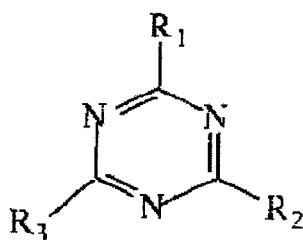


Figura 2.4 – Estrutura esquemática das S-triazinas (sendo cada grupo substituinte R₁, R₂ e R₃ listado na tabela 2.1) [adaptado de net (23)].

Tabela 2.1 – Alguns dos grupos funcionais substituintes presentes nas S-triazinas.

Composto	Grupos Substituintes		
	R ₁	R ₂	R ₃
Simazina	CL	NH-C ₂ H ₅	NH-C ₂ H ₅
Atrazina	CL	NH-C ₂ H ₅	NH-(CH ₃) ₂
Propazina	CL	NH-(CH ₃) ₂	NH-CH(CH ₃) ₂

A relativa estabilidade e solubilidade na água das S-triazinas tem levantado preocupações ao nível do fornecimento de água, nomeadamente nos E.U.A. que para além de incluírem a atrazina e a simazina na lista de poluentes orgânicos prioritários (POPs), as incluíram igualmente na lista dos 18 pesticidas que são analisados para avaliar a qualidade da água potável (Algaza et al., 1996). Calcula-se que na aplicação dos pesticidas apenas 0,1% da quantidade atinge o alvo específico, enquanto os restantes 99,9% ficam livres para se moverem entre os diferentes compartimentos ambientais (Bullek et al., 1991), pelo que uma grande parte destes compostos entra directamente em contacto com o solo. Por este motivo muitos estudos têm sido feitos com o objectivo de compreender os processos que influenciam o comportamento de um pesticida no solo. No caso dum herbicida o seu comportamento é determinado, entre outros, pelos processos de retenção (adsorção e absorção), de transformação (decomposição e degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial), sendo ainda possível a interacção entre estes diferentes processos. Para além destes processos há ainda a ter em consideração: diferenças nas estruturas e propriedades dos pesticidas, condições meteorológicas,

composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, e práticas de manuseamento dos solos.

Além disso, a taxa e a quantidade de água que se move na superfície e através do perfil do solo têm um grande impacto na deslocação do pesticida. Considerando os processos de transporte entre compartimentos ambientais, com os quais os pesticidas estão relacionados depois de aplicados em áreas agrícolas, a lixiviação e o escoamento superficial merecem destaque. O escoamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais com os pesticidas que estão adsorvidos nas partículas do solo em erosão ou que estão em solução. Da lixiviação dos herbicidas através do solo tende a resultar a contaminação das águas subterrâneas, sendo neste caso as substâncias químicas transportadas em solução juntamente com a água que alimenta os aquíferos. A permanência dos pesticidas no solo agrícola é inversamente proporcional à taxa de ocorrência dos processos de transporte (net(24)). Nas figuras 2.5 e 2.6 é esquematizado o comportamento dos pesticidas no ambiente.

Comportamento e Destino Ambiental

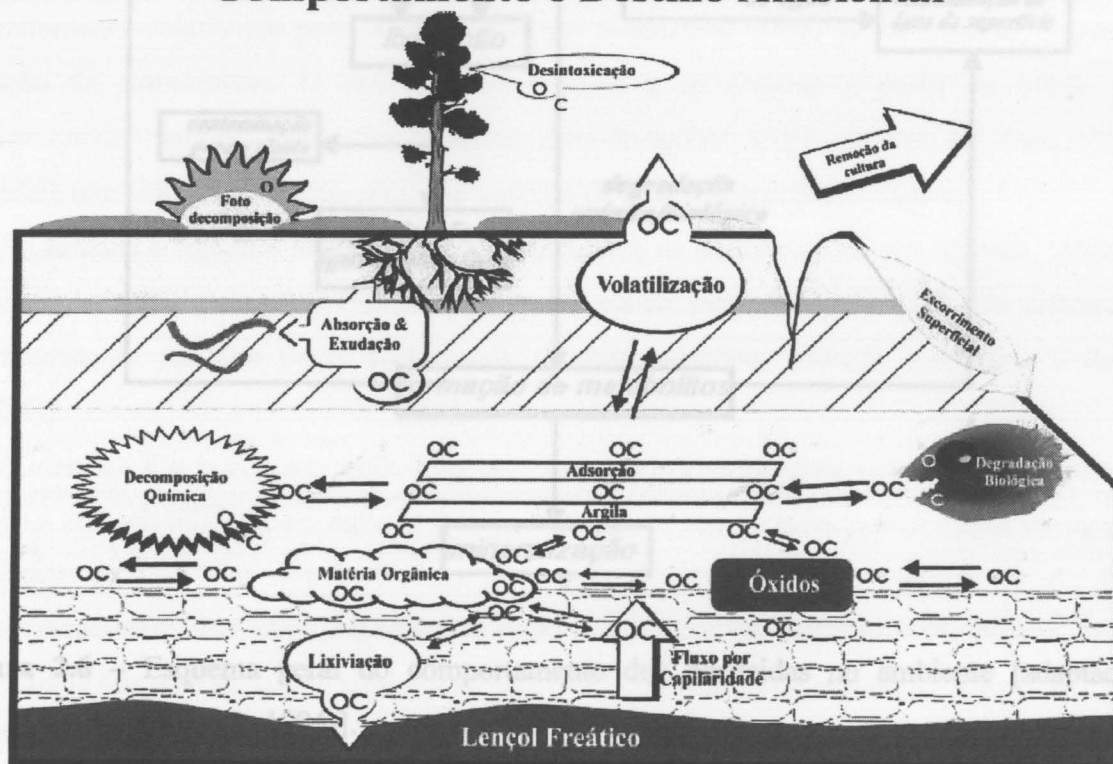


Figura 2.5 – Reacções e movimentos de compostos químicos (herbicidas) no solo [adaptado de (Weber et al., 1989)].

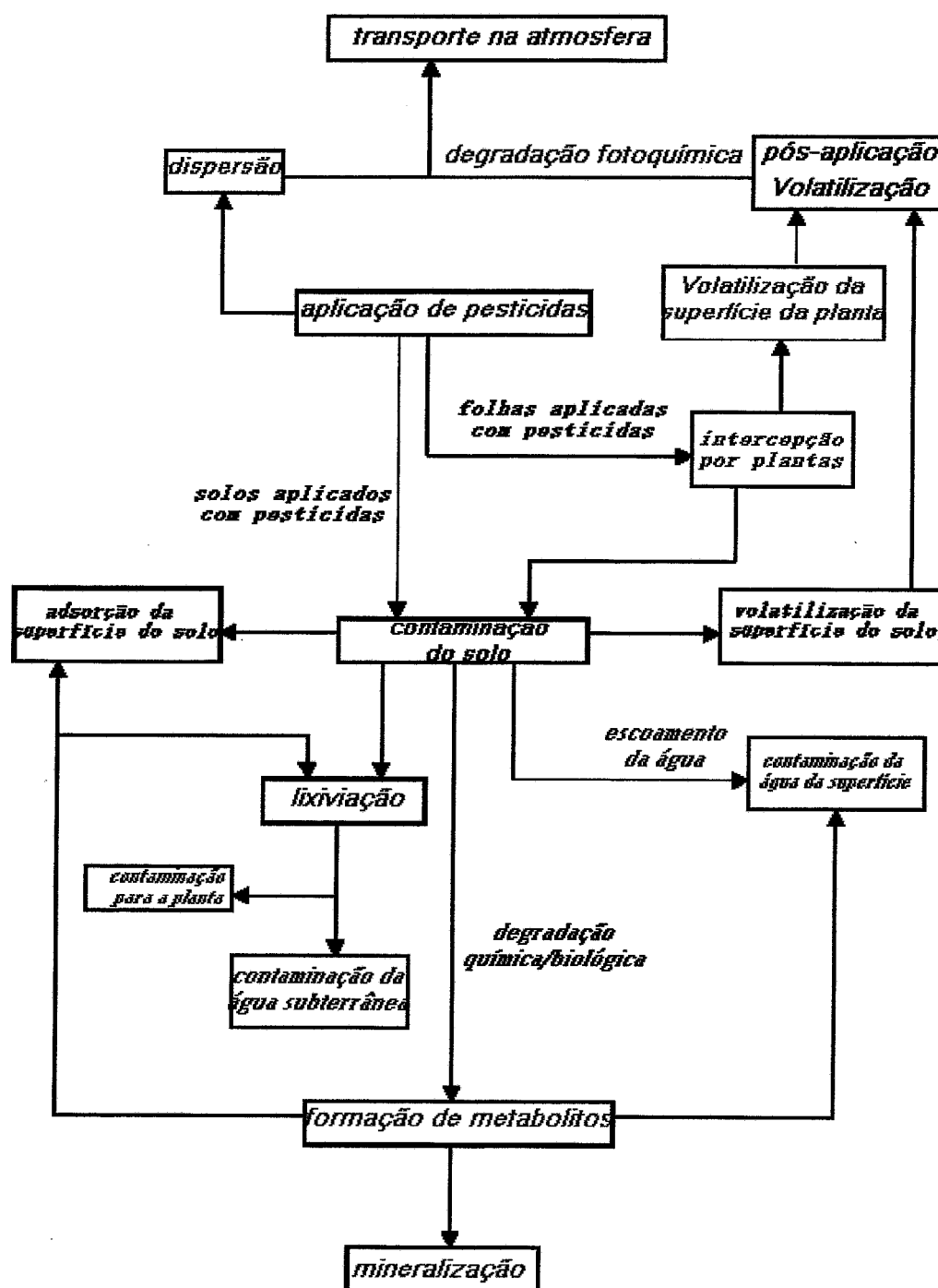


Figura 2.6 – Esquema geral do comportamento dos pesticidas no ambiente [adaptado de (Kreuzig,1994)].

Ao explicar este complicado sistema penso que devemos-nos focar muito especificamente no contaminante, no tipo de solo em estudo, nas condições de aplicação da técnica e quais as soluções que desejamos dar ao problema. Na figura 2.6 apresenta-se um esquema geral do comportamento dos pesticidas de modo a se perceber, talvez de uma forma mais sucinta, os

compartimentos que estão envolvidos (da figura 2.5) quando se fala de contaminação de solos com pesticidas (Kreuzig, 1994).

No caso das S-triazinas em solo a biodisponibilidade é governada essencialmente pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a afinidade desses compostos no sistema coloidal do solo (net(23)). A persistência das S-triazinas no solo está não só relacionada com a sua estrutura química estável, como já foi referenciado, mas também com a sua adsorção pelas substâncias húmicas que parece ser mesmo o mecanismo chave do comportamento das S-triazinas no solo. Existem vários mecanismos propostos na literatura para adsorção de S-triazinas pelas substâncias húmicas, mecanismos esses que podem ocorrer sozinhos ou cooperativamente; dependendo dos parâmetros envolvidos como a natureza e conteúdos de grupos funcionais das substância húmicas e do pH [(net(23))].

2.2.1 – Atrazina

A atrazina (2-propil-amino-4-etilamino-6-cloro-1,3,5-triazina) é um sólido cristalino, branco e ligeiramente volátil que pertence a família das S-triazinas, como já foi referido, e actua por inibição da fotossíntese. O seu uso começou-se a generalizar a partir de 1960, sendo correntemente usada em plantações de milho, cana-de-açúcar, sorgo, abacaxi, etc. (net(25)). Este herbicida tem sido bastante detectado em análises de águas subterrâneas e solos.

A atrazina é ligeira a moderadamente tóxica para os humanos e outros animais, tendo sido considerada como potencialmente cancerígena para os humanos pela EPA. Os sintomas de envenenamento incluem dores abdominais, diarreia, vômitos, irritação dos olhos e da pele (net(26)).

A atrazina é o composto mais detectado em análises ambientais (para além da simazina), devido à sua solubilidade em água (o que faz com que a sua ocorrência seja maior em águas de abastecimentos). É um dos herbicidas mais consumidos no mundo (James et al., 1994). Consequentemente a atrazina e a simazina estão na lista dos contaminantes prioritários da EPA, sendo ainda que a atrazina está também na lista dos 18 pesticidas da regulamentação.

A persistência da atrazina no solo deve-se às suas características químicas, como sejam: hidrólise lenta, solubilidade moderada a baixa em água e solubilidade elevada em solventes orgânicos. A baixa pressão de vapor juntamente com a baixa constante de Henry favorecem o seu escoamento e movimentação na fase aquosa do solo, possuindo um K_{ow} característico de um herbicida lipofílico, com capacidade de adsorção pela matéria orgânica, argila e tecidos gordos. O tempo de semi-vida da atrazina pode variar entre 2 a 300 dias na água e entre 20 dias e 1 ano

no solo, sob certas condições. A elevada salinidade e pH ácido são alguns dos factores que aceleram a degradação da atrazina na água. Devido ao seu modo de aplicação, por *sprays* e por aviões, é facilmente transportada para águas superficiais, sendo frequentemente detectada na chuva, o que implica uma grande probabilidade de lixiviação para a água subterrânea. A atrazina tem também uma elevada dispersão atmosférica tendo já sido descoberta em áreas isoladas do globo. Uma característica preocupante da atrazina é o seu poder de potenciar a toxicidade do arsénio nas células humanas.

Os factores que aceleram a sua degradação no solo são: valores elevados de humidade, temperatura, percentagem de matéria orgânica e densidade microbiana, pH ácido, alta incidência de radiações Ultra-Violetas e disponibilidade nas camadas superficiais do solo (Eilser, 1989; Solomon et al., 1996). Na tabela 2.2 encontram-se listadas algumas das características químicas da atrazina referidas anteriormente (Solomon et al., 1996) .

Tabela 2.2 – Algumas características da atrazina.

Formula Empírica	C₈H₁₄CIN₅
Peso molecular	215,72
Densidade	1,187 g/cm ³ a 20 °C
Solubilidade em água	33 mg/L (PH-7/22°C)
Solubilidade em solventes orgânicos	De 360 a 183.000 mg/L
Solubilidade em metanol	15 g/L a 25°C
Ponto de fusão	172-175°C
Ponto de ebulição	205,0°C/101kPa
Estável	Em meio neutro, acidez baixa e alcalinidade média/baixa.
Pressão de vapor	2,89×10 ⁻⁷ mmHg a 25°C
Constante da lei de Henry – H (solubilidade)	2,48×10 ⁻⁹ atm-m ³ /mole.
Log Kow (coeficiente de partição octanol-água)	2,68 à 25°C
Nomes comerciais	Atrazina Nortox 500SC, Atrazinax 500, Coyote, Gesaprim, Herbitrin 500 BR, Posmil, primaiz, extrazin, herbimix, triamex, primatop.

Até ao ano de 1991, em que foi proibido o uso da atrazina, esta era extremamente aplicada na agricultura, razão pela qual em estudos realizados em 1994, que envolveram a análise de 473 terrenos, uma fatia de 6,2% dos pesticidas detectados correspondia à atrazina (Tappe et al., 2002). A atrazina e os seus produtos de degradação são significativamente solúveis em água, pelo que têm um elevado potencial para serem lixiviados até atingirem as águas subterrâneas, motivo pelo qual estes compostos têm sido descobertos nas mais variadas monitorizações de águas subterrâneas em diversos países, o que torna o problema de contaminação com atrazina algo preocupante, senão mesmo alarmante.

A figura 2.7 apresenta a estrutura da atrazina e dos seus quatro principais subprodutos: Atrazina (ATR), Desetilatraxina (DEA), Deisopropilatraxina (DIA), Dedialquilatraxina (DAA) e Hidroxiatraxina (HYA). A atrazina é resistente à hidrólise abiótica, devido à sua moderada biodegradação e limitado potencial de volatilização (estável para pH entre 5,7-9), e à fotólise aquosa directa (estável à luz solar até pH = 7). Ensaios de laboratório sob condições aeróbias durante 3-4 meses indicaram que a atrazina tem uma susceptibilidade moderada para degradação no solo, e que não sofrerá rapidamente degradação nem volatilização na folhagem.

Os metabolitos hidroxilados têm um maior coeficiente de partição solo/água do que a atrazina ou os metabolitos clorados, o que significa que têm maior tendência a ficarem ligados ao solo o que resulta num menor potencial de lixiviação. A sua baixa frequência de detecção e baixos níveis nos meios rurais é consistente com este facto

Os pesticidas, como a atrazina, com elevado risco para o ambiente têm vindo a ser banidos do mercado, estando a surgir novos pesticidas que requerem menores taxas de aplicação mas que possuem um efeito biológico maior. Contudo devemos manter presente que a contaminação por pesticidas no solo é inevitável, quer seja em menor ou maior escala, pelo que, já que não conseguimos evitar a contaminação, pelo menos devemos reduzi-la e tratar o solo que ficar contaminado evitando a propagação dos contaminantes.

No ano de 2000 foram efectuados estudos em duas áreas de Portugal ("Beira Litoral" e "Ribatejo e Oeste") sobre a contaminação de águas subterrâneas com pesticidas, tendo sido a atrazina o resíduo de pesticida mais detectado (foi detectado em 70% das 79 análises feitas), seguida pelos seus metabolitos: DEA e DIA com 56 e 48%, respectivamente (Batista et al., 2002). Embora nestas análises se tenham encontrados outros pesticidas estes tiveram menor ocorrência.

O aparecimento destes resíduos em águas subterrâneas demonstra que há necessidade de protecção nas práticas de plantação e irrigação requeridas. As boas práticas de utilização de pesticidas requerem que este seja escolhido cuidadosamente, de acordo com a área agrícola e sua

vulnerabilidade hidrológica, aplicando-se os níveis recomendados, providenciando a eliminação de desperdícios e evitando a contaminação directa de poços e buracos escavados.

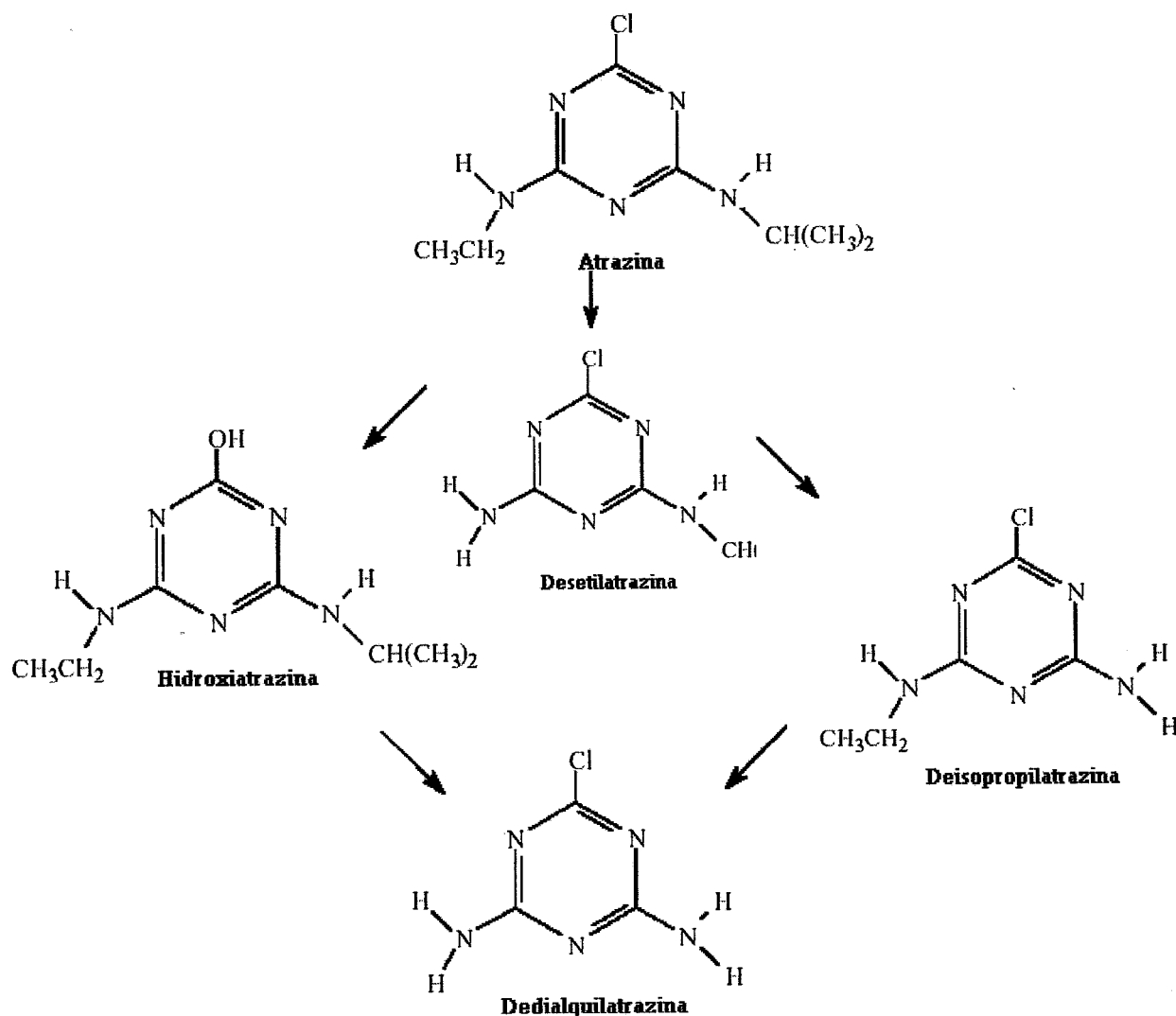


Figura 2.7 – Estrutura da atrazina e dos seus quatro subprodutos principais.

Como já foi referido, devido à sua estrutura química, a atrazina não é facilmente degradada. A degradação parcial tem sido possível através de fungos, não sendo a sua mineralização total possível através de um único microorganismo (net(27)). Por isso vários consórcios utilizaram duas ou mais espécies diferentes de microrganismos para conseguir mineralizar alguma quantidade de atrazina (net(27)). Contudo em amostras do Japão e da Tailândia, mesmo utilizando uma população de degradadores de atrazina não se conseguiu degradar com eficiência a atrazina presente. Não devemos esquecer que com a biodegradação temos em “jogo” várias

variáveis, que num laboratório, se tornam mais fáceis de controlar, e por esse motivo o resultado obtido no terreno real quase nunca é o mesmo que o esperado. Não nos devemos esquecer também que as práticas de agricultura moderna, i.e., a monocultura, levam ao uso excessivo do mesmo pesticida, o que pode resultar num longo tempo de acumulação do mesmo e aumento do poder de lixiviação para camadas mais baixas. Devido à baixa actividade microbial junto das raízes, a biodegradação é extremamente limitada, o que implica um elevado risco para a água subterrânea.

A possibilidade de eliminação da atrazina por fito-remediação tem sido alvo de alguns estudos no Estado de Iowa (EUA), em que o uso de árvores de choupo ("*poplar*") demonstrou alguma eficácia (Shnoor et al., 1995). Contudo, esta técnica tem revelado algumas limitações, como a escolha de plantas que metabolizem os diferentes tipos de contaminantes existentes no solo (Kuger et al., 1997). Para auxiliar o desenvolvimento de técnicas eficazes para a descontaminação de solos com pesticidas, têm sido apresentados vários modelos que tentam explicar o comportamento de pesticidas no ambiente, e em particular as suas diferentes capacidades para contaminarem os diversos compartimentos ambientais. Um destes modelos é o DRASTIC baseado na hidrologia da região (Close, 1991), havendo outros modelos relacionados com o coeficiente solo/carbono e o tempo de semi-vida (Gustafon, 1989). Foi demonstrado (Hance, 1988) que a atrazina apresenta maior mobilidade em solo arenosos, e dado o valor de K_{oc} ser relativamente elevado, significa que se ligará à matéria orgânica do solo.

2.3 – Fluidos Supercríticos e Extracção Supercrítica

2.3.1 – História

Em 1822 o Barão Cagniard de la Tour descobriu a existência do ponto crítico de uma substância, o qual, durante alguns anos, foi designado por ponto de "Cagniard de la Tour" em sua homenagem.

Os primeiros estudos de extracção com fluidos supercríticos foram realizados por Hanna e Hogart em 1880, que investigaram a solubilidade de vários sais inorgânicos em fluidos supercríticos. Estes autores verificaram que a solubilidade de sais como KI, KBr e CaCl_2 em etanol supercrítico aumentava com a elevação da pressão no sistema e que a diminuição de pressão causava a sua precipitação (Martinez de La Ossa et al., 1990).

Posteriormente, encontraram-se comportamentos similares para a solubilidade de diferentes hidrocarbonetos sólidos em fluídos supercríticos (FSC) como o metano, o etileno, e o dióxido de carbono. Este efeito surpreendente fez com que o estudo da solubilidade em FSC continuasse durante várias dezenas de anos, como demonstra o trabalho publicado por Francis, que apresenta a solubilidade em dióxido de carbono (CO₂) para cerca de 300 sistemas (Martinez de La Ossa et al., 1990). A determinação do equilíbrio de fases a altas pressões foi particularmente intensa nos anos 30, culminando com a aparição das primeiras aplicações industriais da extracção supercrítica (ESC) na década de 40. Em 1943, Messmore utilizou a ESC para a desasfaltização de ramas petrolíferas (Messmore, 1943), e Zhuze, na União Soviética, apresentou um esquema similar para o fraccionamento de petróleo bruto com propano supercrítico (Zhuze, 1957). Elgin e Weinstok em 1959 propuseram a utilização de gases comprimidos para desidratar compostos orgânicos (Medina et al., 1998). Sem dúvida, o auge da ESC começou com a chegada da década de 60. Nesta altura, no Instituto Max Plank, Zosel descreveu mais de 80 tipos diferentes de separações em condições supercríticas empregando uma vasta gama de solventes. Como consequência destes estudos surgiram novas aplicações industriais da ESC, principalmente na indústria alimentar, usando CO₂ como solvente (Messmore, 1943).

A ESC pode não só separar mas também fraccionar o extracto em diferentes produtos como referido anteriormente, sendo este fraccionamento bastante útil em áreas como a fermentação do vinho (Marr et al., 2000), pois representa uma alternativa à destilação, especialmente para substâncias sensíveis à temperatura. O interesse pela ESC tem vindo de igual modo a aumentar nos últimos anos devido a limitações legais ao uso de solventes e resíduos na área alimentar e na indústria farmacêutica tornando-se, por vezes, no processo mais económico.

Shutz e Randall ao estudarem a solubilidade de diferentes substâncias em dióxido de carbono líquido observaram a elevada selectividade deste solvente para certos constituintes de produtos naturais como frutas e café, e ainda para a nicotina do tabaco e aromas (Medina et al., 1998).

Foi efectuado um estudo económico comparativo relativamente à extracção de especiarias por ESC e pelas técnicas convencionais, tendo-se concluído que a diferença entre o preço final de mercado torna-se menor à medida que a capacidade da fábrica aumenta (Marr et al., 2000).

Os princípios da extracção supercrítica foram descritos por Schneider, Paul e Wise, que compararam a ESC com processos alternativos convencionais, como a destilação e a extracção por solventes orgânicos (Medina et al., 1998).

Na indústria têxtil, também a ESC tem vindo a ter um rápido desabrochar nomeadamente no tingimento por FSC que foi patenteado em 1988 por Schollmeyer, sendo depois desenvolvido

por Knittl (Schmidt, 2003), através da qual se reduz drasticamente o custo de energia e não originam efluentes líquidos (Marr et al., 2000).

Uma aplicação importante do SC-CO₂ é também a criação de poros em material para filtros de membranas.

Actualmente verifica-se um interesse crescente pelo estudo da aplicação da extracção supercrítica nos diferentes sectores da indústria química, não existindo praticamente nenhuma indústria em que a sua aplicação não seja possível.

A descontaminação de solos é outra área em que a extracção supercrítica está a dar os seus primeiros passos, mas com firmeza e sucesso. A ESC permite a concentração dos contaminantes, os quais devem posteriormente ser sujeitos a um tratamento final apropriado.

2.3.2 – Fundamentos dos Fluidos Supercríticos

Para compreendermos o processo de extracção supercrítica é necessário primeiro estudar as propriedades dos solventes usados nesta técnica .

Na figura 2.8 está representado um diagrama típico de pressão *versus* temperatura para uma substância pura. Neste diagrama aparecem três regiões, correspondentes aos três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso. Estas três regiões estão separadas por linhas que representam a coexistência de duas fases em equilíbrio: curva de sublimação (equilíbrio sólido/gás), curva de fusão (equilíbrio sólido/líquido), e curva de evaporação (equilíbrio líquido/gás). Estes diagramas evidenciam a existência de dois pontos singulares: o ponto triplo, onde convergem as três curvas de mudança de fase, e que representa o estado de equilíbrio em que coexistem simultaneamente as fases líquida, gasosa e sólida, e o ponto crítico, situado no extremo da curva de vaporização, que representa as condições de pressão e temperatura em que deixam de coexistir as fases líquida e gasosa para dar lugar a outra região distinta conhecida por zona fluida. Este ponto é caracterizado por uma pressão crítica (Pc) e uma temperatura crítica (Tc). Na tabela 2.3 são indicados os valores de pressão e temperatura crítica de alguns compostos.

Tabela 2.3 – Temperaturas e pressões críticas de algumas substâncias puras.

Fluido	Tc (K)	Pc (MPa)
Dióxido de Carbono	304,3	7,38
Etano	305,4	4,88
Propano	369,9	4,25
Etanol	513,9	6,14
Água	647,4	22,05

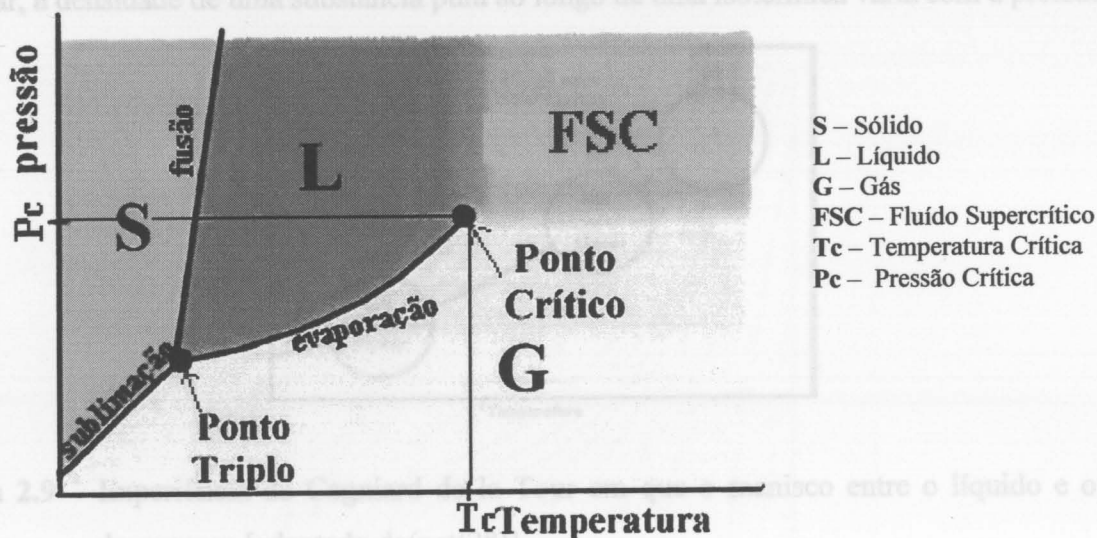


Figura 2.8 – Diagrama pressão/temperatura para uma substância pura.

A *temperatura crítica* (T_c) é a temperatura mais elevada a que um gás pode ser liquefeito por aumento isotérmico da pressão, e a *pressão crítica* (P_c) é a pressão mais elevada a que um líquido pode ser vaporizado por aumento isobárico da temperatura. Na chamada zona fluída (zona FSC da figura 2.8) existe apenas uma fase que exhibe propriedades físico-químicas intermédias entre as do líquido e do gás. Esta fase corresponde ao que se designa por *Fluido Supercrítico* (FSC), que é qualquer substância cuja temperatura e pressão se encontrem acima dos seus valores críticos. Se nos movermos ao longo da curva de vaporização, tanto a pressão como a temperatura aumentam. O líquido torna-se menos denso devido à expansão térmica e o gás torna-se mais denso à medida que a pressão aumenta. Eventualmente a densidade entre as duas fases torna-se idêntica, e a distinção entre o gás e o líquido desaparece quando se atinge o ponto extremo desta curva – *ponto crítico*. A substância é agora descrita como sendo um fluido (i.e., fluido supercrítico). O desaparecimento da distinção entre gás e líquido é descrito nas figuras 2.9 e 2.10, em que se verifica que a interface se vai tornando cada vez mais ténue, até que desaparece quando se atinge o ponto crítico da substância. O desaparecimento da interface no ponto crítico evidencia que a tensão superficial dos FSC é nula.

Uma das grandes vantagens dos fluidos supercríticos são as suas propriedades únicas, que se podem fazer variar com pequenas alterações da temperatura e ou pressão. Para melhor compreender estas propriedades, apresentamos na figura 2.11 um diagrama de pressão reduzida ($P_r = P/P_c$) versus densidade reduzida ($\rho_r = \rho/\rho_c$) para uma substância pura, onde são representadas

várias isotérmicas para diferentes valores da temperatura reduzida ($T_r = T/T_c$). Como podemos verificar, a densidade de uma substância pura ao longo de uma isotérmica varia com a pressão.

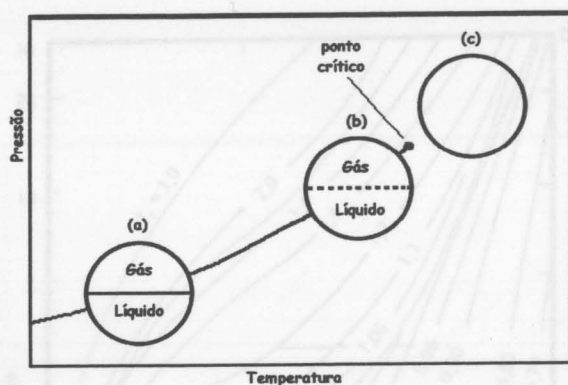


Figura 2.9 – Experiência de Cagniard de la Tour em que o menisco entre o líquido e o gás desaparece [adaptado de (net(28))].

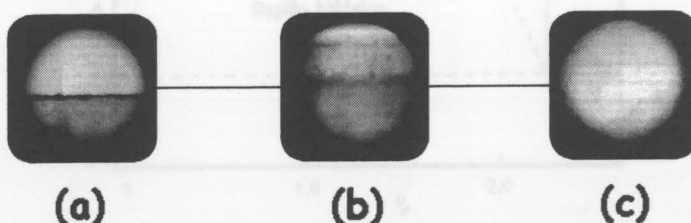


Figura 2.10 – Fotografias das diferentes fases descritas na figura 2.9 [(net(28))].

Consideremos uma isotérmica abaixo do ponto crítico (por exemplo, $T_r = 0,9$). Se a partir do ponto A (estado gasoso) formos aumentando a pressão, a densidade aumenta até se atingir o ponto B, em que coexiste uma fase gasosa (ponto B) de densidade muito baixa com uma fase líquida (ponto C) de maior densidade, ou seja, a variação da densidade não é contínua. A partir do ponto C, aumentos significativos da pressão provocam pequenas variações da densidade, comportamento que é típico dos líquidos.

Pelo contrário, para isotérmicas acima da temperatura crítica, o aumento da pressão provoca uma variação contínua da densidade desde valores baixos, típicos de gases, até valores elevados, típicos de líquidos, sem que haja mudança de fase. Esta característica é muito importante se tivermos em consideração que o poder solvente de uma substância pura depende da sua densidade, dado que este é função das forças intermoleculares entre as moléculas do solvente e as moléculas de soluto, que serão tanto maiores quanto mais próximas estiverem as moléculas, isto é, quanto maior for a densidade. Desta forma, variando a pressão e/ou temperatura

consegue-se variar o poder solvente dos fluidos supercríticos desde valores muito baixos, típico de gases, até valores elevados, como nos líquidos, de forma contínua.

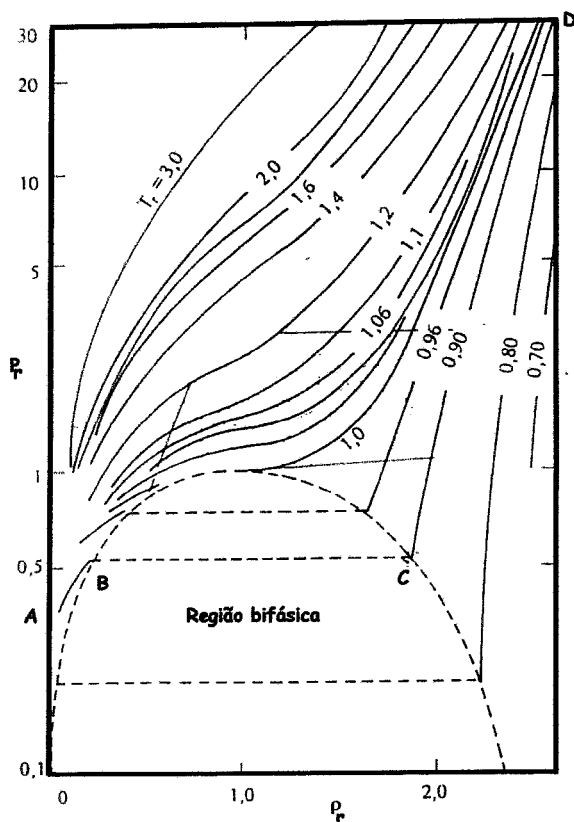


Figura 2.11 – Diagrama da pressão reduzida *versus* densidade reduzida para uma substância pura [adaptado de (Martinez de La Ossa et al., 1990)].

Como se pode ver pela figura 2.11, as condições de pressão e temperatura mais adequadas para conseguir estes efeitos são aquelas que se aproximam do ponto crítico, onde as variações da densidade com a pressão e temperatura são mais significativas.

Estas conclusões são confirmadas pela figura 2.12, onde se representa a solubilidade do naftaleno em dióxido de carbono para diferentes condições de pressão e temperatura. Nesta figura, pode-se observar como um aumento isotérmico da pressão produz um aumento da solubilidade do naftaleno em consequência do aumento da densidade do solvente. Por outro lado, o aumento isobárico da temperatura nem sempre produz o mesmo efeito. Uma vez que a capacidade de dissolução de um FSC depende em grande parte da sua densidade, é necessário conhecer a variação desta com a pressão e temperatura. Para melhor entender este fenómeno analisemos a figura 2.13 em que se mostra a influência sobre a densidade do CO₂ da pressão, a temperatura constante, e da temperatura, a pressão constante. Como podemos ver, à temperatura

de 50° C (superior à sua temperatura crítica) a densidade do CO₂ gasoso aumenta bruscamente ao atingir-se a pressão crítica de 72,9 bar, enquanto que à pressão de 100 bar (superior à sua pressão crítica) a densidade decresce consideravelmente ao aumentar a temperatura de 40° C até 100° C.

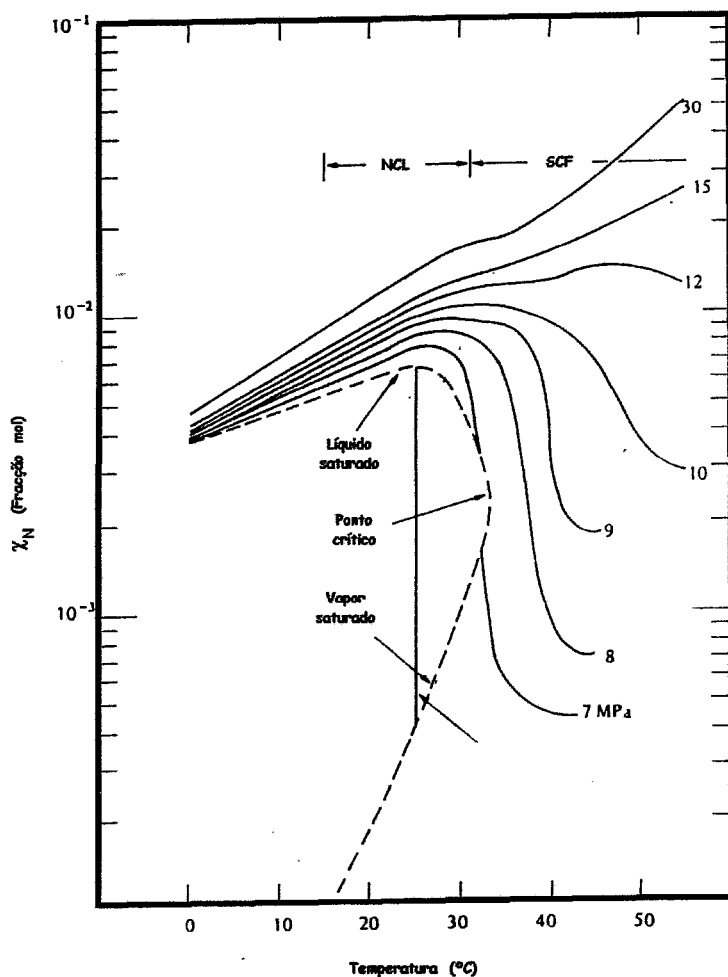


Figura 2.12 – Solubilidade do naftaleno em CO₂ em função da temperatura e da pressão de CO₂ puro [adaptado de (Martinez de La Ossa et al., 1990)].

O efeito combinado da pressão e da temperatura sobre o poder solvente de um fluido supercrítico pode ser melhor compreendido com a ajuda da figura 2.14, onde se representa, a título de exemplo, a solubilidade do naftaleno em CO₂ para diferentes condições de pressão e de temperatura.

A pressões baixas, a solubilidade é determinada pela pressão de vapor do naftaleno, pois nestas condições o CO₂ é um gás com comportamento relativamente ideal, pelo que o aumento inicial da pressão total provoca uma diminuição da fracção molar do naftaleno. Continuando a aumentar a pressão, a densidade do CO₂ aumenta até alcançar um ponto em que a solubilidade

do naftaleno começa a crescer devido às interacções soluto-solvente serem mais fortes. Próximo da pressão crítica, a solubilidade aumenta bruscamente devido a um incremento rápido da densidade. Se continuarmos a aumentar a pressão, a solubilidade aumenta só ligeiramente devido à menor variação da densidade com a pressão acima do ponto crítico.

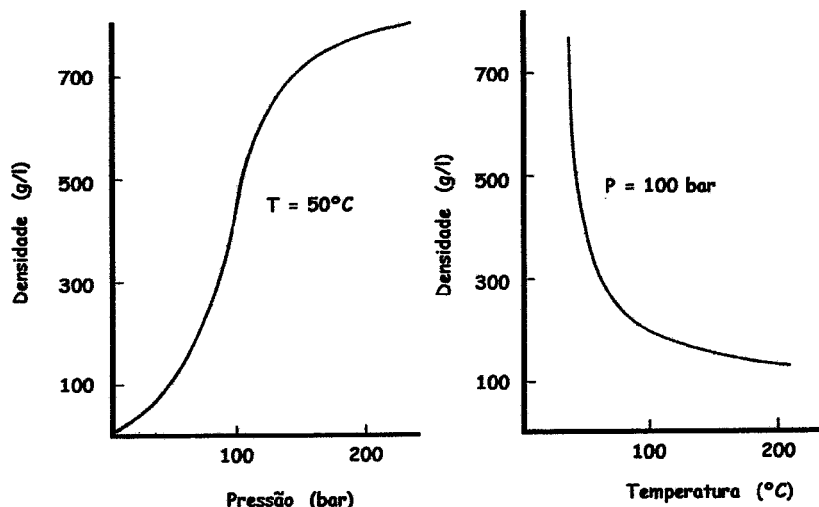


Figura 2.13 – Influência da pressão e da temperatura na densidade do CO₂ [adaptado de (Medina et al., 1998)].

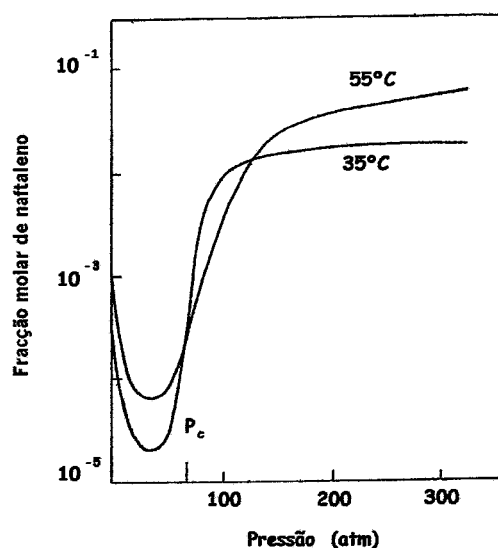


Figura 2.14 – Solubilidade do naftaleno em CO₂ [adaptado de (Medina et al., 1998)].

O efeito da temperatura sobre a solubilidade é mais complexo, já que se dão dois efeitos antagónicos: aumentando a temperatura a pressão de vapor do naftaleno cresce aumentando a sua solubilidade, mas a densidade do CO₂ diminui, o que baixa a solubilidade. Por isso, o

aumento da temperatura poderá aumentar ou diminuir a solubilidade, dependendo do efeito que for dominante.

Do que foi exposto podemos concluir:

- i) A solubilidade aumenta com o aumento da densidade do solvente;
- ii) Na zona do ponto crítico a solubilidade aumenta com o aumento da pressão, verificando-se um aumento brusco da solubilidade na zona do ponto crítico devido a uma variação significativa da densidade do fluido nesta zona;
- iii) A solubilidade pode aumentar, permanecer constante ou diminuir ao incrementar a temperatura, dependendo do factor dominante sobre a solubilidade ser a pressão de vapor do soluto ou a densidade do solvente. Se a densidade do solvente permanecer constante a solubilidade aumenta com a temperatura.

Para além destas características peculiares entre a densidade e o poder solvente dos FSC, estes apresentam outras propriedades físico-químicas singulares que contribuem para que possam ser considerados solventes muito especiais. Estas propriedades, que incidem directamente sobre a velocidade de transferência de massa, são a viscosidade e a difusividade.

Tabela 2.4 – Comparação de valores de propriedades físicas para um fluido no estado líquido, gasoso e supercrítico.

	Massa volúmica ρ (kg/m ³)	Viscosidade μ (kg/m/s) x 10 ⁻⁵	Coefficientes de difusão D(m ² /s) x 10 ⁻⁹
Gás	1	1	10 000
Fluido supercrítico	700	10	100
Líquido	1 000	100	1

Na tabela 2.4 são comparados valores típicos da densidade, da viscosidade e da difusividade para gases, líquidos e FSC, verificando-se que estes últimos apresentam uma densidade comparável à dos líquidos, mas têm uma viscosidade e difusividade próxima da dos gases. A sua densidade relativamente elevada confere-lhe um bom poder solvente, enquanto o valor relativamente pequeno da sua viscosidade e o valor relativamente elevado da sua difusividade proporcionam-lhe um poder de penetração apreciável na matriz onde se encontra o soluto. Estas propriedades, associadas à tensão superficial nula dos FSC, originam taxas de transferência de massa elevadas tornando os FSC particularmente indicados para extrair solutos de matrizes sólidas.

Na tabela 2.5 são resumidas algumas das características dos FSC que os tornam solventes tão peculiares.

Tabela 2.5 – Vantagens dos FSC.

Possibilidade de modificação da selectividade e poder solvente, variando a pressão e temperatura.
Existência de solventes que cobrem uma vasta gama de polaridades, temperaturas e pressões críticas.
Densidade e solubilidade próximas das dos líquidos.
Difusividade e viscosidade próximas das dos gases.
Tensão superficial nula

2.3.3 – Fundamentos da Extracção Supercrítica

Uma das aplicações mais frequentes dos FSC é a extracção supercrítica (ESC), em que se promove a extracção de compostos de matrizes sólidas ou líquidas utilizando como solvente um fluido no seu estado supercrítico.

O sistema da ESC pode ser muito variado dependendo do *design* e dos objectivos em questão, mas tem sempre unidades fundamentais entre as quais se destacam: fonte de CO₂ (normalmente um cilindro de CO₂), bombas, célula de extracção, válvula de controlo de fluxo, sistema de recolha (que não é necessário no caso do processo ser *on-line*). Na figura 2.15 temos um exemplo de uma instalação de extracção supercrítica.

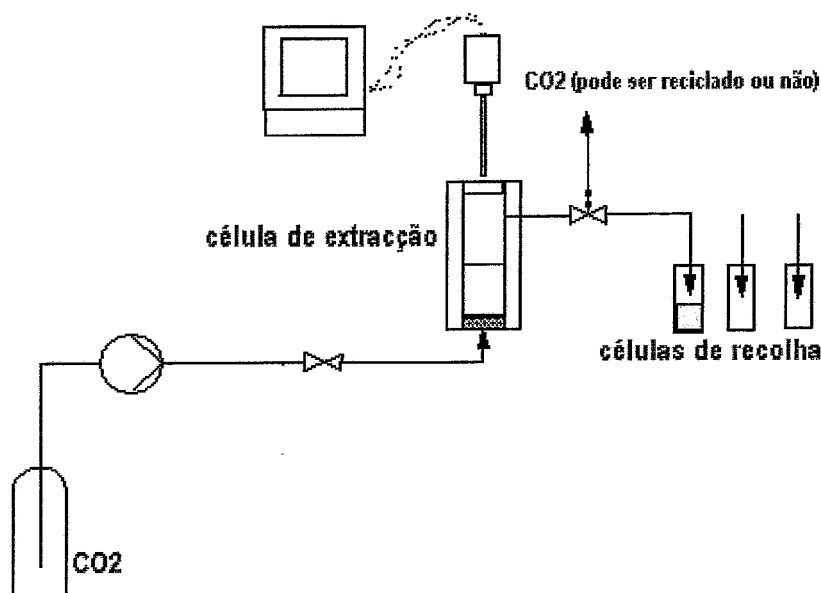


Figura 2.15 – Esquema simplificado da extracção supercrítica.

A ESC pode ser levada a cabo de modo estático ou dinâmico, sendo a pressão do sistema mantida por meio de uma válvula de controlo de fluxo variável ou fixo (neste último caso a pressão torna-se independente da taxa do fluxo). Após passagem na válvula de controlo de fluxo o fluido é despressurizado e o extracto a analisar é recolhido num sistema de recolha.

O sistema de recolha é uma das partes fundamentais do *design* do equipamento, dado que é necessário obter uma quantidade de extracto quantificável para análise, reproduzível e exacta. Podemos ter dois sistemas de recolha: líquido (solvente orgânico), e fase sólida. No caso da recolha líquida temos de escolher um solvente em que esteja assegurada a solubilidade do composto em estudo, podendo, contudo surgir problemas como perdas por volatilização (caso de estudos com 2,4-D e atrazina) e formação de aerossóis.

Alguns cientistas procuram ultrapassar este problema com o uso de fase sólida para recolha, sendo uma das mais usadas a octadecyl-silica (Camel, 1997). Uma vez retido o composto em estudo, é feita a sua eluição em alguns ml de solvente orgânico (este método pode ser útil porque uma vez alterado o solvente de eluição poderá haver fraccionamento de extractos, o que pode facilitar a análise cromatográfica, mas pode ser, de igual modo, uma desvantagem porque se adiciona mais um solvente).

Qualquer que seja o sistema de recolha, a taxa de fluxo não deve exceder 2-3 ml/min de FSC dentro da célula de extracção, de outra forma ocorrerão perdas durante a recolha. De facto, estudos efectuados num processo *semi-batch* (Akgerman et al., 1992) indicam que a recuperação do material extraído depende da taxa de fluxo do solvente.

Encontram-se à venda fluidos pré-misturados, contudo, o uso de bombas oferece uma flexibilidade e resultados mais satisfatórios dado que é possível variar a percentagem de co-solvente a cada passo.

Algumas universidades (embora poucas) tem investido na investigação da ESC na descontaminação de solos, como é o caso da Universidade de Vanderbilt que montou um equipamento a operar a 340 atm, em que se estuda ao efeito da pressão, da temperatura, das taxas e das propriedades do solo no equilíbrio termodinâmico e coeficiente de transferência de massa (para tal assume-se leito fixo do solo e partículas de solo com forma esférica). Para verificação da técnica e do equipamento foram efectuados estudos preliminares que concluíram que o CO₂ à temperatura de 55°C sob pressão de 125-270 atm durante 210 minutos extrai 98% de Naftaleno (Montero et al., 1997).

Cassat e Perrut dois grandes especialistas na área de FSC propuseram uma unidade com capacidade de 800 kg PCBs/dia de solo escavado em modo *semi-batch*. Estudos económicos levados a cabo por especialistas como Knof (Laitinen et al., 1994) estimaram que o custo da

extracção de petróleo e PCBs com propano supercrítico é de cerca 82 euros/m³ de solo (na base do custo instalado), enquanto Sieichoff concluiu que os custos de limpeza de solo por ESC são de 189 euros/tonelada de solo e enquanto que na operação térmica os custos são da ordem dos 153-511 euros/tonelada de solo.

Outros estudos efectuados revelaram que o custo total é de 164 euros/m³ de areia na redução de 100 ppm para 5 ppm de PCBs utilizando 24 000m³ de areia poluída.

Montero (Lagadec et al., 2000) concluiu que o custo por m³ de tratamento de solo contaminado com PAHs usando SC-CO₂ se situava entre os 139,4 e os 164 euros, utilizando SCWO situava-se entre os 205 e os 601 euros, utilizando a extracção com MeOH situava-se entre os 164 e os 412,5 euros, utilizando a bioremediação situava-se entre os 156 e os 303,4 euros, e que, por último, utilizando a incineração situava-se aproximadamente em 1312 euros/ m³ (ver Anexo C).

Apesar das estimativas demonstrarem que a ESC em *semi-batch* pode ser economicamente competitiva, nenhum esforço para além da escala piloto tem sido efectuado. A tal não será alheia a escolha preferencial de técnicas mais baratas como a bioremediação. No entanto, à medida que as restrições das técnicas se tornam maiores, o futuro irá focar técnicas de custo de investimento elevado inicial como a ESC.

Em centros de investigação de países evoluídos tecnicamente como os EUA já se fazem estudos mais aprofundados como o estudo da aplicação do SC-CO₂ para limpeza de solo radioactivo, em que se obtiveram valores bastante razoáveis de plutónio e amerícium extraídos de solo local (Jornal “radiochemica acta”).

A ESC é uma técnica que demonstra já potencial para se tornar numa unidade *standard* de operação nos próximos anos, mas para tal terá de existir uma movimentação da mesma dos nichos de mercado em que se encontra inserida para a escala industrial.

A implementação de aplicações industriais é o futuro da tecnologia com FSC. Um grande factor limitante para o sucesso da comercialização da ESC é a falta de dados disponíveis para *design* de unidades industriais de extracção (Ghonasgi et al., 1996), sendo a base de dados existente ainda insuficiente para desenhar uma unidade de remediação em grande escala (Tavalarides et al., 1999).

Para tal são necessárias aplicações com boa implementação deste sistema, e pessoas dispostas a pôr em campo a sua experiência pessoal e não recearem correr riscos na divulgação de uma nova tecnologia. De igual modo ao referido na ESC, também as aplicação de FSC estão em nichos de mercado e a menos que possam ser expandidas a outras áreas da engenharia como processo alternativo, o crescimento da técnica FSC está ameaçado.

Para além da indústria, as universidades têm um papel importante na divulgação desta técnica, e de facto, existe um interesse crescente de várias universidades em providenciarem uma compreensão desta tecnologia aos seus estudantes.

Felizmente há algum movimento na indústria relativamente à aceitação da ESC como processo real e alternativo aos processos correntes. Nos últimos anos foram construídas cerca de 30-40 unidades de extracção de produtos naturais no mundo, sendo a maioria localizada na Europa e Ásia. O interesse nos EUA por esta tecnologia também existe, tendo-se construído já 3-5 grandes fábricas.

Esta técnica deverá ser estendida para a área ambiental inevitavelmente devido à legislação. À medida que os custos de capital forem baixando, tecnologias como a ESC irão caminhar para um grande desenvolvimento (Chordia et al., 2000).

O uso da ESC nas análises ambientais tem vindo a ser alvo de interesse devido ao aumento gradual de preparação de amostras. O desenvolvimento de sistemas comerciais também contribuiu grandemente para a emergência desta técnica.

Não será pois de admirar que a ESC venha futuramente a constar dos manuais de tecnologia ambiental, como uma das técnicas mais recomendadas para um processamento mais ecológico

Um dos processos que tem vindo a demonstrar bastante êxito na aplicação dos FSC é a oxidação por água supercrítica (SCWO). Nesta técnica obtém-se oxidação supercrítica da mistura de efluente a tratar, através da sua reacção com o oxigénio em água supercrítica, sendo nestas condições as taxas de reacção bastantes elevadas, uma vez que muitas substâncias são completamente miscíveis com a água sob estas condições e portanto não existe limitação de barreira de fases. Cria-se desta forma um contacto íntimo entre o ar e a água contaminada (acima do ponto crítico da água), ocorrendo a oxidação extremamente rápida dos compostos orgânicos. A destruição atinge os 99% em 1 ou menos de 1 segundo (Marr et al., 2000). Contudo alguns cientistas falam do efeito negativo da corrosão (Marr et al., 2000; Camel, 1997; Lagadec et al., 2000), que poderá ocorrer se existirem iões de cloro restringindo desta forma este tratamento em determinadas circunstâncias. Existem, contudo, materiais especiais entre os quais o Hastoley – C276 e o Inconel – 625/620 (cuja dificuldade é proceder-se à fundição do material de forma a se obterem extractores e células de extracção), que são capazes de aguentar pressões e temperaturas elevadas sem apresentar qualquer problema de corrosão.

2.4 – Aplicação da Extracção Supercrítica a Matrizes Sólidas

As actuais tecnologias disponíveis para limpeza de água contaminada com mais de 1% de compostos orgânicos incluem a destilação, incineração e extracção por solventes. Uma

alternativa tanto em água como em solo é a ESC (com ou sem co-solventes) para solubilizar moléculas pesadas (Roop et al., 1989).

A bioremediação é uma técnica que usa organismos vivos, tipicamente bactérias e fungos para degradar contaminantes. Em comparação com a ESC tem a vantagem de não depositar resíduos, mas apresenta algumas desvantagens num razoável número de casos como as condições ambientais adversas (pH, temperatura, etc.), a inibição do substrato a elevada concentração de compostos perigosos e as taxas relativamente baixas de degradação, que impedem a aplicação desta tecnologia (Ghonasgi et al., 1991). Tentativas de aplicar o processo de bioremediação a solos contaminados, por meio de bioaumento ou bioampliação não têm alcançado o sucesso esperado (Lagadec et al., 2000). A incorporação de nutrientes ou outra manipulação denominada por bioestimulação para promover o crescimento microbiano têm tido resultados com sucesso limitado (Tavalarides et al., 1999).

Na descontaminação de solos, a utilização da ESC é um processo atractivo em comparação com a extracção com solventes líquidos porque nenhum resíduo tóxico é deixado na matriz do solo tratado, o tempo de extracção é pequeno (normalmente 30 minutos), produz elevadas recuperações, e utiliza pequenas quantidades de solventes (reduzindo a exposição dos trabalhadores a substâncias tóxicas) (Camel, 1997). A ESC remove resíduos industriais como PAHs, PCBs e *fuels* (Marr et al., 2000) podendo ainda actuar como uma fase de preparação das análises (pré-concentração), sendo mais barata que a extracção com solventes líquidos.

Uma técnica bastante usada para determinação de poluentes em solos contaminados é a extracção Soxhlet. A extracção Soxhlet requer normalmente grandes colunas (>150 ml), sendo o solvente refluxado entre 6 a 24 horas; o que torna este método laborioso e bastante consumidor de tempo. Outra extracção utilizada é a Shake-Flash que requer muito menos material (i.e., menores quantidades de solvente) e é relativamente mais rápida (10-30 minutos), contudo não são obtidas as mesmas quantidades de extracto. Por estes motivos, surgem novas tecnologias de ponta que são mais instrumentais, sendo que a ESC foi a primeira destas a surgir (Dean et al., 2000).

Até recentemente o uso de FSC para a extracção verificava-se sobretudo para processos químicos (Wright, 1988). Contudo a ESC encontra cada vez mais uma aplicação científica mais vasta e novas técnicas para análise tem sido desenvolvidas baseadas na ESC (Wright, 1988), devido às suas vantagens adicionais que incluem maiores taxas de extracção, aumento da selectividade, possibilidade de fraccionamento durante a extracção e por último a compatibilidade com métodos on-line como sistemas de monitorização ou análise cromatográfica. A ESC encontrou, neste sentido, um nicho de mercado em métodos de análise,

como é comprovado pelo facto de alguns dos métodos de análise usados pela EPA serem baseados na ESC (para PAHs(3564) e TPH (3560) do solo (Testing methods for evaluation: solid waste physical/chemical methods – SW-846-serie 3000)).

Consideremos agora a aplicação da extracção supercrítica (ESC) à descontaminação de solos. Neste processo começa-se por introduzir o solo no extractor, ao qual é alimentado o fluido supercrítico, previamente pressurizado acima do seu ponto crítico. Em contacto com o fluido supercrítico os contaminantes dissolvem-se neste, sendo de seguida o FSC expandido através da passagem por uma válvula de redução de pressão. A expansão do FSC baixa o seu poder solvente originando a separação entre os contaminantes e o FSC.

Como se pode ver, em ESC a separação entre o solvente e o soluto pode ser realizada com bastante facilidade alterando apenas as condições de pressão, o que elimina a necessidade de uma unidade de recuperação de solvente, e permite obter um produto final sem resíduos de solvente. A expansão da corrente de extracto a diferentes pressões permite a separação fraccionada dos solutos, isto é, permite obter extractos com diferentes classes de compostos, dependendo das suas solubilidades.

Em resumo, a extracção supercrítica usa como agente de separação um FSC, consistindo o processo de duas etapas: transferência de substâncias da matriz para o solvente e recuperação do solvente.

O solvente mais usado em processos ESC é o CO₂ devido às suas propriedades que incluem: os seus valores de pressão e temperatura críticas são relativamente baixos, é uma substância relativamente abundante e barata, não é tóxico nem inflamável, e não apresenta problemas ambientais ou de saúde pública. Para além destas características o dióxido de carbono tem ainda outras características que o fazem ser adequado para processos de extracção, como os factos de ser completamente miscível com hidrocarbonetos de baixo peso molecular e componentes orgânicos oxigenados (constituindo portanto um bom solvente para muitos compostos orgânicos), e de ser excelente solvente para a extracção de solutos não polares, e de apresentar uma solubilidade baixa na água, podendo por isso, empregar-se na extracção de produtos orgânicos de soluções aquosas.

Para o projecto de unidades de extracção supercrítica é essencial o conhecimento da solubilidade no FSC dos solutos a extrair. Se as propriedades críticas dos compostos envolvidos forem conhecidas, podemos recorrer ao uso de equações de estado, como a equação de Redlich-Kwong e a equação de Peng-Robinson (Marr et al., 2000; Dean, 1996) para prever a solubilidade dos diferentes solutos no FSC. Contudo, a qualidade destas previsões muitas vezes é apenas qualitativa, sendo necessário dispor de parâmetros de interacção energética entre os

diferentes componentes da mistura para melhorar a qualidade das previsões obtidas. Como a determinação destes parâmetros requer dados experimentais de solubilidade, fica claro que o projecto de unidades de ESC requer a existências de valores experimentais de solubilidades. Os principais métodos para a obtenção de solubilidades baseiam-se na determinação experimental do equilíbrio de fases e em métodos cromatográficos.

Contudo, são muito poucos os dados experimentais existentes para sistemas do tipo FSC / Pesticida. Para avaliar o desenvolvimento científico relativo à solubilidade de pesticidas em fluidos supercríticos fez-se uma pesquisa de artigos publicados entre 1978 e 1987 (11 anos), que se debruçaram sobre estes temas, tendo-se concluído que apenas cerca de 200 tinham sido publicados. Claramente muito terá de ser feito nesta área.

Um exemplo desta lacuna de informação experimental é o caso do DDT, pois apesar de existirem vários estudos sobre a sua extracção com CO₂ supercrítico, apenas foi possível encontrar na literatura um trabalho sobre a solubilidade de DDT em CO₂ supercrítico (Dooley, 1990). Embora o conhecimento da solubilidade dos pesticidas seja importante quando se pretende implementar um protocolo experimental para o estudo da extracção de pesticidas de solos contaminados, o seu conhecimento não é suficiente para avaliar a viabilidade do processo.

No caso da extracção de pesticidas os factores-chave estão relacionados com a solubilidade do pesticida, a adsorção na superfície da matriz (solo) e a difusão do soluto no seio do FSC. E desse modo é fácil perceber o porquê da solubilidade de determinados compostos serem tópicos tão extensivamente estudados. Métodos de determinação incluindo as equações anteriormente referidas, tempos de retenção cromatográficos e parâmetros de solubilidade têm sido estudados para esta caracterização.

A extracção de um composto em estudo (neste caso a atrazina) de uma amostra consiste em diversos passos, incluindo a desorção do composto dos locais activos da matriz e difusão na própria matriz, a solvatação do extracto no solvente (solubilização do composto em estudo no FSC), o transporte do composto em estudo no leito do fluido da extracção e a recolha do soluto extraído no sistema de recolha. É recomendada para desenvolvimento inicial da ESC o uso de amostras padronizadas (areias, sedimentos controlados) de forma a otimizar a eficiência da extracção e da recolha do sistema antes de se avançar para amostras reais (Camel, 1997).

A obtenção de recuperação quantitativa reprodutível necessita de controlo cuidado e da optimização de cada passo, i.e., o sistema de recolha deve ser cuidadosamente controlado. Devemos também ter em consideração que cada vez que investigamos uma nova classe de compostos ou matrizes, as condições de extracção têm de ser novamente optimizadas dado que as interacções são diferentes.

Embora todos os passos sejam importantes quando se vai implementar um protocolo experimental para a extracção de pesticidas do solo, é obvio que um breve estudo da solubilidade do pesticida no FSC é um ponto de partida importante (não sendo, contudo, garantia de extracção bem sucedida em termos quantitativos, como referido anteriormente).

Existem porém vários aspectos a ter em conta quando trabalhamos com a ESC na descontaminação de solos, desde o tipo de solo (conteúdo em sílica, areia, argila), tipos de poluentes presentes, distribuições das partículas de solo, pH, humidade, etc.

No *design* da experiência é necessário considerar a interacção solo-pesticida e a forma como se vai tentar quebrar esta interacção. Em matrizes sólidas ambientais (solos, areias, sedimentos) a adsorção dos pesticidas pelo solo é governada por várias interacções moleculares incluindo forças de Van der Waals, pontes de hidrogénio, transferência de carga, dipolo induzido, etc. (Dean, 1996). A caracterização dos solos (e.g. o conteúdo de matéria orgânica) deve ser efectuada experimentalmente ou estimada usando modelos apropriados.

O valor do coeficiente de partilha octanol/água usado para avaliar a lipoficidade do pesticida (Dean et al., 2000) pode ser usado para prever o potencial de extracção com CO₂. De facto, o valor do coeficiente octanol/água para organoclorados e organofosforados reflecte as diferentes polaridades e a maior ou menor viabilidade da ESC (Barnabas, 1984) para cada classe.

Outros parâmetros que são importantes conhecer são: o coeficiente de partição solo/água (K_s) - identificativo da adsorção do pesticida e o seu conhecimento pode apropriar a escolha do solvente-, a solubilidade do pesticida em SC-CO₂, o uso de modificadores deve ser avaliado, a lavagem dos solos com solventes não polares para remoção do ácido húmico (*à priori* da ESC) e por último a carga orgânica existente no solo (importante para a recuperação do composto em estudo) (Dean, 1996).

O efeito da temperatura da extracção é a soma do efeito da temperatura na pressão de vapor do soluto, na densidade do fluido de extracção e na adsorção do poluente do solo. Se o poluente é volátil a extracção será mais eficiente a temperatura elevada. Se a pressão de vapor não aumenta significativamente com a temperatura então um abaixamento da eficiência da extracção resulta do aumento da temperatura de extracção devido ao abaixamento da densidade, não esquecendo contudo os efeitos da adsorção.

Uma das desvantagens da ESC é a dificuldade de extrair moléculas polares, mas que pode ser ultrapassada misturando um co-solvente (modificador orgânico, por ex.: metanol), tornando mais ampla a gama de moléculas a extrair. A melhoria da extracção pela adição do modificador polar pode ser explicado por este dispor de locais activos de adsorção do solo, apresentar uma

maior polarização e finalmente por conseguir fazer “inchar” (aumentar) a estrutura matricial do solo melhorando desta forma a permeabilidade da matriz pelo FSC (Dean, 1996; Camel, 1997).

Estudos indicaram que para solo seco (ou molhado) o melhor co-solvente é o metanol (Roop et al., 1998), que já foi, deste modo, usado com SC-CO₂ para extrair pesticidas, PAHs, PCBs e resíduos de plantas (Akgerman et al., 1997). Já para matrizes aquosas foi determinado como melhor co-solvente o benzeno, existindo ainda outros compostos como a água e cadeias pequenas de álcoois, que podem ser usados com sucesso.

O co-solvente (modificador) depende de igual forma do contaminante em questão, como por exemplo, no caso do DDT em que em estudos feitos à ESC com SC-CO₂ utilizando como co-solvente 5% MeOH (peso/peso) se extraiu 100%, enquanto que quando utilizado o tolueno como co-solvente a recuperação foi de 75% (Akgerman et al., 1997).

O estudos feitos por Liu et al. (Laitinen et al., 1994) demonstraram que a adsorção de um componente pode ser relacionada com o pH do solo: o pH elevado retarda a extracção de compostos ácidos, dificulta a mistura de solos, modifica o equilíbrio da distribuição entre sólido/ fase fluida e a taxa de extracção.

Um grande problema no tratamento de amostras de solos reais é a propensão de bloqueamento quando se usa uma válvula de fluxo fixo na ESC. Para resolução deste problema, alguns cientistas como Buford (Dean, 1996) sugerem o aquecimento de cerca de 3 cm da válvula de fluxo fixo e outros a colocação de tubagem de cobre após a célula de extracção. Como a atenção se direcciona sobretudo para o sistema de extracção muitas vezes dá-se pouca atenção ao método de recolha, em relação ao qual, como já referido, temos duas hipóteses: a utilização de um solvente adequado que permita quantificar o seu tempo de retenção (T_R) após a ESC ou uso de uma “armadilha-sólida” como o material de empacotamento C18 das colunas cromatográficas. Problemas inerentes como o empacotamento uniforme da célula, fugas no sistema e obstruções podem ser resolvidas à medida que o método é otimizado (Stearman et al., 2001).

A maior desvantagem da ESC é o custo do equipamento associado à extracção de alta pressão e o facto de o contaminante ser recuperado no fim do processo numa solução concentrada necessitando de posterior tratamento (podendo ser também uma vantagem devido à redução de volume de contaminante a tratar (Dooley et al., 1987)), sendo porém de notar que quase todas as técnicas de descontaminação apresentam estas mesmas desvantagens (excepto a bioremediação que apresenta outras desvantagens já referidas). A ESC por outro lado, apresenta a grande vantagem de não deixar resíduos provenientes do tratamento no solo e de utilizar baixas temperatura relativamente às técnicas existentes.

As investigações iniciais (Filippi et al., 1980, Kander et al., 1983) demonstraram que ESC é uma técnica possível para a regeneração de um grande número de adsorventes, contaminados por fenol e pesticidas. A desorsão de contaminantes de carvão activado tem sido objecto de investigação e foi demonstrada a possibilidade de regeneração para numerosos pesticidas adsorvidos (Macnaughton et al., 1994). Na realidade as duas técnicas: a remediação de solos e regeneração de carbono são dois processos de desorsão supercrítica sendo a grande diferença entre os dois o substrato sólido. Investigadores de ambas técnicas complementam-se com os conhecimentos de adsorção em que se caracteriza o carbono e de desorsão no solo (Tan et al., 1989). Se houver um esforço de ambas as partes penso que poderemos avançar bastante na investigação dos fenómenos de desorsão dos solos.

2.5 – Aplicação da Extracção Supercrítica na Extracção da Atrazina

As primeiras referências reportadas da aplicação da ESC às triazinas retomam a 1989, tendo-se verificado desde então a publicação de poucos artigos (Dean, 1996). Neste primeiro trabalho foram estudadas 5 triazinas (incluindo a atrazina), tendo-se obtido entre 82,4 e 96% de recuperação para 4 dos 5 casos, sendo que no caso da simazina se obteve apenas 42,5% (neste caso as amostras foram deixadas secar de um dia para outro para evaporação do solvente).

Outros cientistas determinaram a solubilidade relativa da atrazina e simazina usando as equações de estado referidas já anteriormente. A simazina é muito menos solúvel que a atrazina em SC-CO₂ a 50°C, o que vem justificar os resultados obtidos por Janda, (Dean, 1996) que obteve uma recuperação para a simazina menor do que para a atrazina a 42°C. Todas as extracções foram melhoradas (90,2-96,4%) quando se aumentou a polaridade do FSC. Alguns cientistas tentaram utilizar a lavagem com solvente não polar reduzindo-se, deste modo, a presença de ácidos orgânicos naturais do solo (de modo a se verificar uma menor interacção entre o solo e os pesticidas) para obter uma melhoria nos valores de recuperação da atrazina, mas de facto, apenas conseguiram obter valores entre os 75 e os 88%. A densidade do FSC para este caso foi estudada e concluiu-se que o grau de recuperação era dependente da polaridade do composto em estudo e da sua solubilidade no SC-CO₂ para ser extraído (Dean, 1996) comprovando o que já foi referido anteriormente.

A polaridade dos pesticidas varia imenso, desde os moderadamente polares até aos polares (alguns dos quais já foram anteriormente referidos: os organofosforados, as triazinas, as fenilureas e os carbamatos).

Experiências laboratoriais sugerem que a chave da extracção (SC ou não) encontra-se na interacção matriz-composto em estudo. Alguns cientistas verificaram que a extracção tornava-se

mais difícil quando as amostras eram armazenadas antes da ESC, devido ao aumento das interações referidas anteriormente (Camel, 1997).

Do estudo da temperatura de extracção notou-se que numa dada gama (40-120°C), o grau de recuperação foi menor à temperatura mais elevada, tendo, neste caso, sido determinado como valor óptimo os 40°C (Dean, 1996). Neste estudo os parâmetros usados foram: Pressão de extracção: 200-500MPa, Temperatura de extracção: 30-70°C, co-solvente (modificador)-Metanol(MeOH) e constituintes do solo – areia e argila com conteúdos de matéria orgânica diferente. Todos os solos foram secos a 40°C, crivados até 2,8 mm e homogeneizados num moinho, sendo que o uso de SC-CO₂ sem co-solvente deu origem apenas a 57% de recuperação (Dean, 1996). Foram, contudo, reportados outros resultados da ESC de triazinas com SC-CO₂ em que a recuperação aumenta com a temperatura e pressão. Os resultados obtidos foram ao nível dos obtidos por extracção Soxhlet.

O efeito da composição do solo é usualmente complexo de avaliar como já foi referido, devido à sua heterogeneidade. As condições óptimas são difíceis de atingir sendo portanto já bastante desafiador o que se refere apenas à determinação de pesticidas. Dos estudos efectuados por Zouh e seus colaboradores (Zouh et al., 1997), a atrazina foi o composto que mais facilmente se extraiu da celite-545 a temperaturas entre 40-70°C e a pressões entre 140-325 atm., com a obtenção de recuperação da ordem dos 90%; a argila demonstrou ter grande impacto na extracção.

Papilloud e Haerdi (Camel, 1997) estudaram a extracção de triazinas (entre as quais a atrazina) da sílica C18, tendo neste caso o MeOH revelado ser o solvente mais apropriado para estes compostos (230 bar e 50°C) em que se obteve 90% de recuperação da atrazina. No caso de amostras com maior percentagem de matéria orgânica aumenta-se a temperatura e pressão, mantendo-se, no entanto, igual a composição do fluido. A ESC revelou ser pois um método útil para a extracção de triazinas do solo.

Estudou-se ainda a variação da recuperação com um aumento de pressão desde 10 até 35MPa, tendo-se verificado que para o caso das simazinas a recuperação aumentou em 43% (chegando aos 94%). A influência da temperatura relativamente às recuperações foi igualmente estudada (a pressão constante igual a 30 MPa) entre 40-95°C, sendo que a 80°C se obteve recuperação maior que 90% tendo o tempo de extracção sido apenas de 15 minutos.

De igual modo, foi estudada a relação da recuperação com a concentração dos pesticidas, tendo-se concluído que a recuperação era mais baixa conforme se baixava a concentração e ainda que o uso de SC-CO₂ não é aceitável quando se lida com concentrações baixíssimas (em termos de triazinas). Uma vez que a recuperação de triazinas por ESC é influenciada pela concentração

destas na matriz do solo (a composição do solo também afecta a recuperação por ESC) (Yarita et al., 1996), quando estamos na presença de quantidades pequeníssimas é necessária a adição de MeOH (pois apresenta momento dipolar e capacidade de criar pontes de hidrogénio (Algaza et al., 1996) como modificador, o que torna a ESC da atrazina mais eficaz). Independentemente da concentração de atrazina, em certos trabalhos verificou-se o aumento da recuperação quando usado o MeOH (sendo este o co-solvente mais usado na extracção de vários compostos (Senseman et al., 2000)). Outros co-solventes (Senseman et al., 2000) foram usados na extracção das triazinas, mais especificamente na ESC da atrazina, como a acetona, a água, a trietilamina (TEA) (Senseman et al., 2000), e o metanol /ácido dicloroacético (TFA). Foi demonstrado que os co-solventes polares (acetona, água, metanol, ácido dicloroacético) melhoram a eficiência da recuperação da atrazina. Para justificar estes resultados, foi proposto um mecanismo hipotético para atrazina em que o modificador compete com os mesmos centros activos que o composto em estudo (já referido na secção anterior). A temperatura deve ser aumentada à medida que a percentagem do modificador é aumentada de modo a manter a mistura no estado supercrítico (Camel, 1997). Os modificadores podem ser adicionados directamente no solo presente na célula de extracção como co-solventes (Shows et al., 2000).

Um dos problemas relativos ao uso de alguns destes co-solventes consiste na possibilidade que têm de solvatar tão eficazmente a matriz que os sistemas de controlo de fluxo podem ficar colmatados por solvatação dos constituintes do solo. Os álcoois são um exemplo deste problema, e como tal, em certos casos, apesar de maior recuperação na ESC da atrazina da areia da ordem dos 95% prefere-se obter uma extracção menor, cerca de 80% (com a relação de acetonitrilo/água de 7:3 para 9:1) mas evitando-se, deste modo, problemas de obstrução na válvula de controlo de fluxo e nas bombas. Em alguns estudos efectuados ocorreu mesmo esta obstrução especialmente com MeOH como modificador, tendo-se utilizado acetona e variado a pressão até se conseguir desbloquear o sistema (Stearman, 2001).

Alguns trabalhos apresentaram o MeOH e etanol (Senseman, 2001) como co-solventes menos apropriados para a ESC da atrazina, o que se encontra em desacordo com muitos trabalhos realizados anteriormente, pelo que se pode atribuir estes resultados a problemas de *design* da instrumentação, incluindo o sistema de recolha. Solventes não polares baixam a recuperação da atrazina (<40%), como era de esperar (Marenitis, 1988; Senseman, 2000).

A água, embora estudada com um parâmetro (humidade do solo) é pouco solúvel em SC-CO₂, serve de modificador interno, dado que aumenta a polaridade do meio extractor e a solubilidade de compostos polares. A água pode, contudo, ter um efeito negativo que é a

formação de gelo, que originará problemas na válvula de controlo de fluxo; por esta razão usam-se substâncias desidratantes (sódio, sulfato de magnésio) no solo para controlar a humidade.

Embora se pense que um aumento da temperatura reduz a solubilidade do composto (dado que baixa a sua solubilidade) no fluido (excepto para compostos voláteis), o efeito deste parâmetro é importante na aplicação ambiental. De facto em várias experiências (Camel, 1997) o aumento da temperatura revelou um aumento da eficiência da extracção, o que foi atribuído à maior eficiência de desorsão do composto dos centros activos da matriz.

Alguns cientistas (Howthorne e Miller) observaram o aumento de recuperação de 3 pesticidas (entre os quais a atrazina) extraídos de solo agrícola com SC-CO₂ puro a 400bar e à temperatura de 200°C, o que sugere que a utilização de temperaturas elevadas constitui uma alternativa à adição de co-solventes, não se podendo contudo esquecer que o uso de temperaturas elevadas em ESC é limitada pela temperatura máxima de operação ou pela degradação térmica dos pesticidas.

Outra solução para um composto elevadamente polar é a sua derivação em compostos menos polares, podendo-se de igual forma alterar os centros activos da matriz melhorando a desorsão. Na prática, a derivação consegue-se através de adição de um reagente directamente na amostra presente na célula, deixando-se o sistema durante um certo tempo em extracção estática, de modo a permitir que a derivação tenha lugar.

Outra forma de melhorar a ESC no caso de compostos iónicos consiste em adicionar um reagente iónico como o hidróxido de trimetilfenilamonio (Camel, 1997), o que permite a formação de um par iónico entre o reagente e o soluto iónico e assim, dado o seu novo carácter não iónico, este será tendencialmente mais extraível por ESC que o composto parente.

A grande vantagem da ESC na descontaminação de amostras contendo triazinas relativamente à extracção com solventes é que esta última exige uma etapa de limpeza posterior, por que os compostos não voláteis são simultaneamente extraídos, enquanto que os extractos extraídos por ESC podem ser imediatamente analisados por GC sem necessitar da etapa de semi-limpeza. Têm sido efectuados estudos comparativos da extracção Soxhlet e ESC em relação à atrazina, assim como dos seus metabolitos (Algaza et al., 1996; Shows et al., 2000). O desvio padrão na ESC é menor que na extracção Soxhlet, devido à menor interferência com a técnica GC (como já sido referido anteriormente), o que revela a importância da escolha do modificador apropriado e resolução dos efeitos da matriz de modo a se obter uma extracção quantitativa por ESC. Foi ainda verificada a consistência do método analítico, tendo-se concluído que a precisão da ESC é superior à da extracção Soxhlet (Camel, 1997), bem como o é a exactidão, sendo, por sua vez a quantidade de solvente usado mais reduzido.

3 – INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 – Sistemas de Extracção

Um sistema típico de ESC consiste fundamentalmente numa bomba de alta pressão que pressuriza o fluido, um extractor onde o FSC contacta com a amostra a tratar em condições pré-estabelecidas de pressão e temperatura, e um sistema de despressurização e recolha de extracto (Camel, 1997), sendo a pressão no sistema mantida através de um sistema de válvulas. O processo de ESC de sólidos pode operar de modo semi-contínuo ou descontínuo, dependendo do FSC ser alimentado de uma forma contínua ou descontínua ao extractor. Em ambos os modos de operação a amostra a tratar é colocada inicialmente no extractor, e permanece no extractor durante todo o processo de extracção.

Embora à escala industrial o processo semi-contínuo seja o mais apropriado por permitir tratar maiores quantidades por unidade de tempo, à escala laboratorial a operação em descontínuo pode compensar por requerer um menor investimento em equipamento (e se poder efectuar um estudo prévio das condições óptimas de extracção).

3.2 – Descrição da Instalação Experimental

Para o projecto do dispositivo experimental montado tomou-se como base inicial o estudo de diversos sistemas descritos em artigos da área (Perrut, 1994; Brewer et al., 1996; Umeatsu et al., 1994; Özer et al., 1992; Montero et al., 1997; Wright et al., 1988) e a sua possível viabilidade e adaptação aos meios existentes.

O programa experimental começou pelo projecto do extractor, que consiste num corpo cilíndrico em aço inox 316 com uma tampa superior que dispõe de um sistema de anéis de teflon que são “esmagados” aquando do fecho da tampa proporcionando assim a vedação necessária. A tampa é fechada por aperto de um conjunto de parafusos (ver figuras 3.1 e 3.2). O extractor tem uma cavidade onde se coloca a célula de extracção que contém a amostra a tratar. A célula de extracção tem dois filtros metálicos nas suas extremidades para prevenir o arrastamento de sólidos. O filtro inferior da célula de extracção não está colocado na base do seu corpo cilíndrico da célula para permitir uma melhor dispersão do fluido supercrítico pela amostra a tratar (ver figura 3.1).

Nas figuras 3.1 e 3.2 encontram-se representados os *designs* da célula e do extractor utilizados e uma fotografia do extractor já construído e montado no sistema de extracção, respectivamente. A figura 3.3 apresenta esquematicamente a instalação experimental usada nos nossos ensaios onde, para além do extractor, se identifica a zona de alimentação e pressurização

do CO₂ e a zona de recolha de amostra, para além do sistema de válvulas e a instrumentação usada.

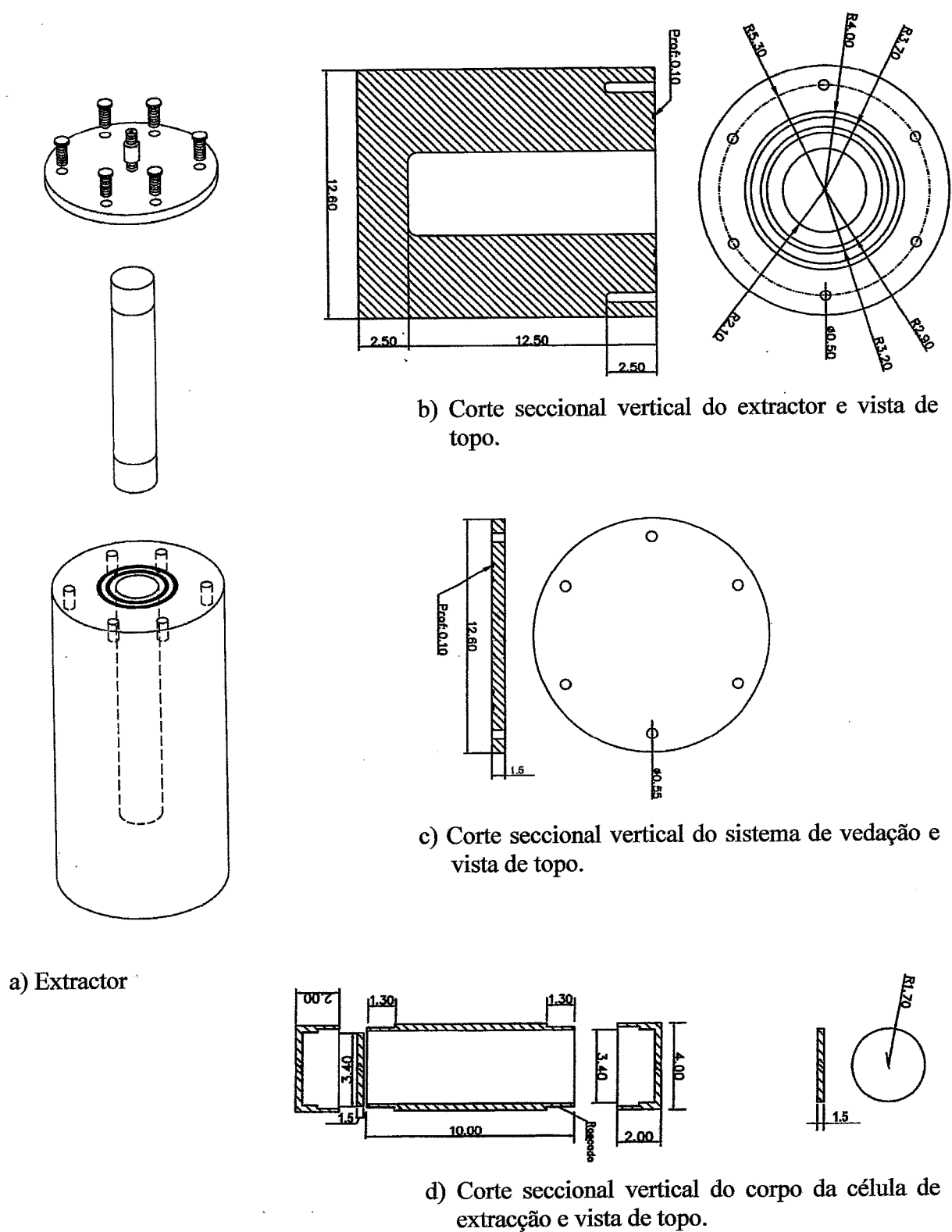


Figura 3.1 – Diagramas técnicos e representação tridimensional do extractor, do sistema de vedação e da célula de extracção.

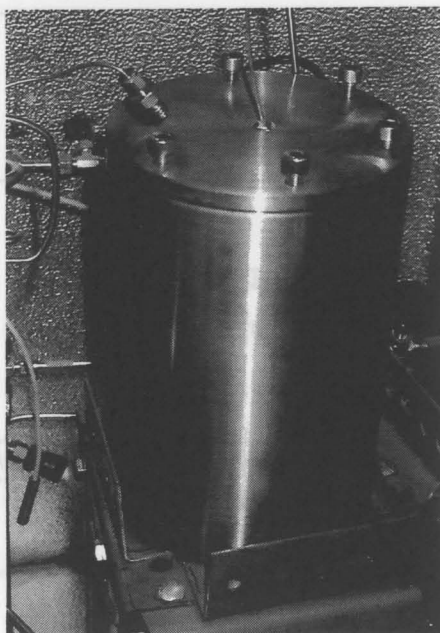


Figura 3.2 – Fotografia do extractor.

Em seguida descreve-se com mais pormenor a constituição das *três zonas principais* em que se divide o nosso sistema de extracção supercrítica:

1ª - Zona - Alimentação e pressurização de CO₂

Esta primeira zona da instalação está compreendida entre as válvulas V1 e V4. O CO₂ da garrafa, a uma pressão máxima de 6 MPa, é alimentado a um gerador de pressão de êmbolo da marca High Pressure Equipment (HIP, modelo 68-5.75-15), onde se processa a sua pressurização. De modo a se conseguir, desta forma, alcançar mais rapidamente o estado supercrítico do CO₂ coloca-se um sistema de refrigeração nas partes exteriores do êmbolo para diminuição da temperatura. O acesso à instalação é feito através da válvula V4, sendo que antes de entrar na zona da célula de equilíbrio, o CO₂ passa ainda por um filtro (HIP, modelo 15-51 AF2) - representado por FCO₂ na figura 3.3.

Nesta 1ª zona o controlo é feito através de um manómetro de óleo de marca WIKA (PC1), com uma escala até 40 MPa e uma resolução de 1 MPa. A tubagem usada nesta zona é de aço inox 316 com um diâmetro externo de 1/8 de polegada.

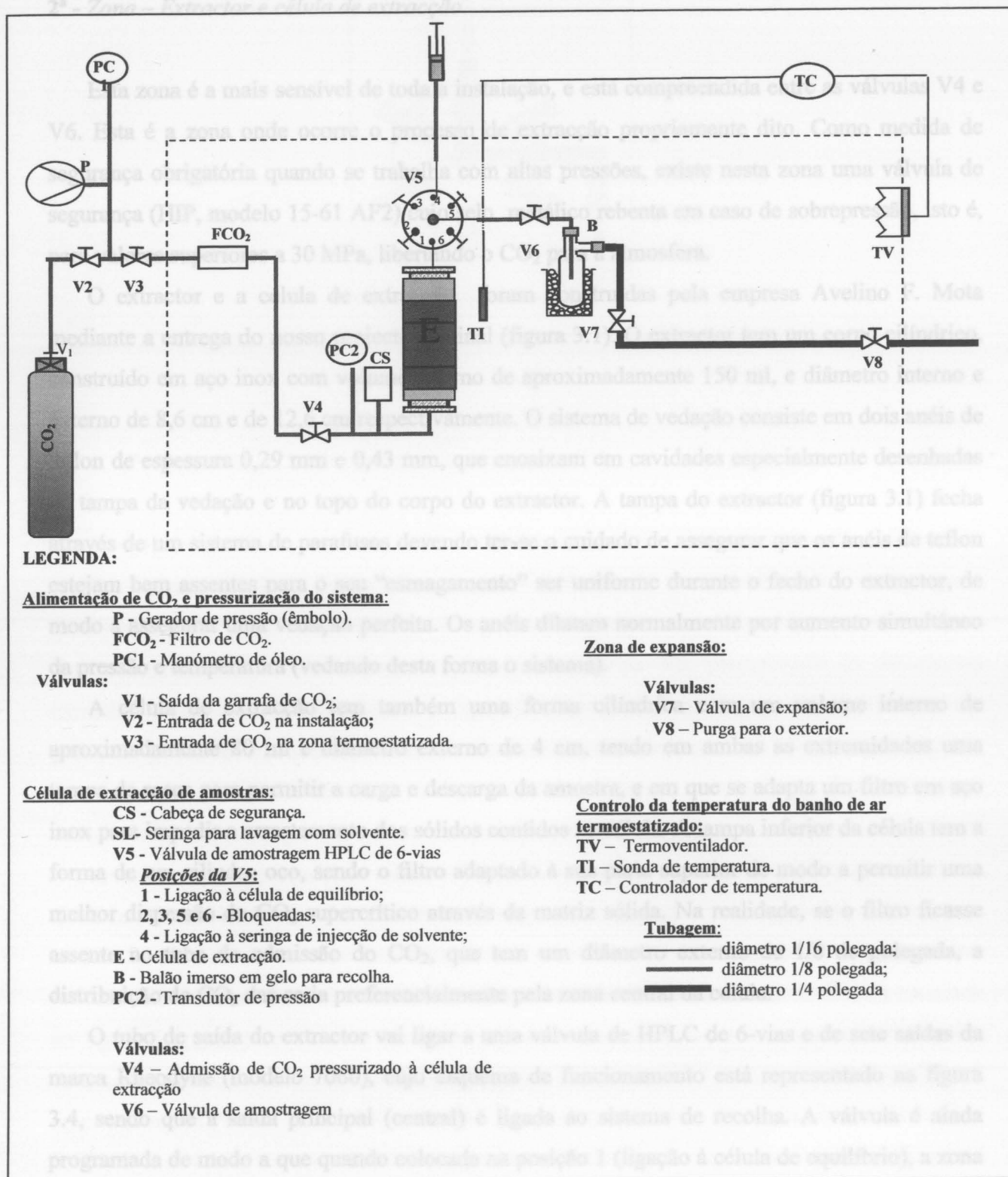


Figura 3.3 – Diagrama da instalação experimental utilizada neste trabalho, para o estudo da remoção de pesticidas de solos por ESC.

2ª - Zona – Extractor e célula de extracção

Esta zona é a mais sensível de toda a instalação, e está compreendida entre as válvulas V4 e V6. Esta é a zona onde ocorre o processo de extracção propriamente dito. Como medida de segurança obrigatória quando se trabalha com altas pressões, existe nesta zona uma válvula de segurança (HIP, modelo 15-61 AF2) cujo selo metálico rebenta em caso de sobrepressão, isto é, para valores superiores a 30 MPa, libertando o CO₂ para a atmosfera.

O extractor e a célula de extracção foram construídas pela empresa Avelino F. Mota mediante a entrega do nosso projecto original (figura 3.1). O extractor tem um corpo cilíndrico, construído em aço inox com volume interno de aproximadamente 150 ml, e diâmetro interno e externo de 8,6 cm e de 12,6 cm respectivamente. O sistema de vedação consiste em dois anéis de teflon de espessura 0,29 mm e 0,43 mm, que encaixam em cavidades especialmente desenhadas na tampa da vedação e no topo do corpo do extractor. A tampa do extractor (figura 3.1) fecha através de um sistema de parafusos devendo ter-se o cuidado de assegurar que os anéis de teflon estejam bem assentes para o seu “esmagamento” ser uniforme durante o fecho do extractor, de modo a assegurar uma vedação perfeita. Os anéis dilatam normalmente por aumento simultâneo da pressão e temperatura (vedando desta forma o sistema).

A célula de extracção tem também uma forma cilíndrica com um volume interno de aproximadamente 80 ml e diâmetro externo de 4 cm, tendo em ambas as extremidades uma tampa de rosca para permitir a carga e descarga da amostra, e em que se adapta um filtro em aço inox para impedir o arrastamento dos sólidos contidos na célula. A tampa inferior da célula tem a forma de um cilindro oco, sendo o filtro adaptado à sua parte superior de modo a permitir uma melhor dispersão do CO₂ supercrítico através da matriz sólida. Na realidade, se o filtro ficasse assente no tubo de admissão do CO₂, que tem um diâmetro externo de 1/8 de polegada, a distribuição do CO₂ dar-se-ia preferencialmente pela zona central da célula.

O tubo de saída do extractor vai ligar a uma válvula de HPLC de 6-vias e de sete saídas da marca Rheodyne (modelo 7060), cujo esquema de funcionamento está representado na figura 3.4, sendo que a saída principal (central) é ligada ao sistema de recolha. A válvula é ainda programada de modo a que quando colocada na posição 1 (ligação à célula de equilíbrio), a zona de extracção (2ª zona) encontra-se ligada à zona de recolha (3ª zona).

A pressão na célula é medida através de um transdutor de pressão da marca Lucas Schavetiz (modelo P-993) com limite de pressão de 35 MPa e uma precisão de 0,1% da escala completa.

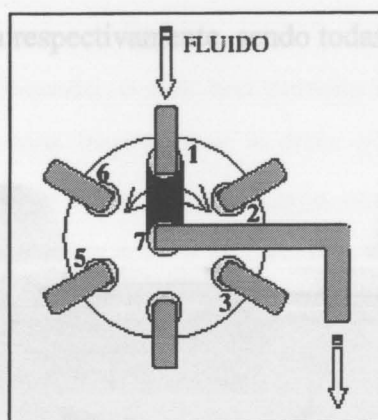


Figura 3.4 – Esquema da válvula HPLC de 6-vias e sete saídas (posição 1 activa).

3ª- Zona - Recolha da amostra e expansão de CO_2

A zona de recolha encontra-se compreendida entre a válvula V6 e V7 estando o sistema de recolha esquematizado na figura 3.3 (contendo o balão B). Ao abrir a válvula V5, uma pequena quantidade de extracto fica retida na tubagem entre as válvulas V5 e V6, o qual é depois despressurizado através da abertura cuidadosa da válvula V6, precipitando as substâncias extraídas no balão de vidro indicado na figura 3.3 com o símbolo B, o qual está submerso em gelo para promover a precipitação das substâncias extraídas e reduzir as perdas por arrastamento e volatilização. Este balão de vidro está ligado à tubagem de aço através de um sistema de rosca com anéis de teflon que permite obter uma vedação perfeita.

A zona que compreende as válvulas V7 e V8 permite a descarga do CO_2 para o exterior. Deve ter-se o cuidado de não efectuar a descarga do CO_2 para o interior do laboratório, pois embora o dióxido de carbono não seja tóxico, concentrações elevadas de CO_2 no ar podem provocar arritmia cardíaca. A zona de extracção e recolha de amostra (zona limitada a tracejado na figura 3.3) está inserida num banho de ar termostaticado, em que a temperatura é mantida constante através de um termo-ventilador ligado a um controlador de marca OMRON (E5AJ) com uma sonda Pt 100, que permite manter a temperatura constante dentro de uma precisão de $\pm 0,1$ K. O banho de ar termostaticado é criado dentro de uma arca congeladora, onde se encontra a instalação, e que permite obter temperaturas entre os 280 e 350 K (figura 3.5).

O material que não é explicitamente mencionado – tubagens, válvulas, redutores, etc. – é das marcas HIP (High Pressure Equipment) e Swagelok. Os balões de recolha de amostra e os adaptadores metal – vidro desses balões foram encomendados às empresas Moreira da Costa &

Santos Lda. e Avelino F. Mota respectivamente, sendo todas as partes metálicas da instalação em aço inox 316.

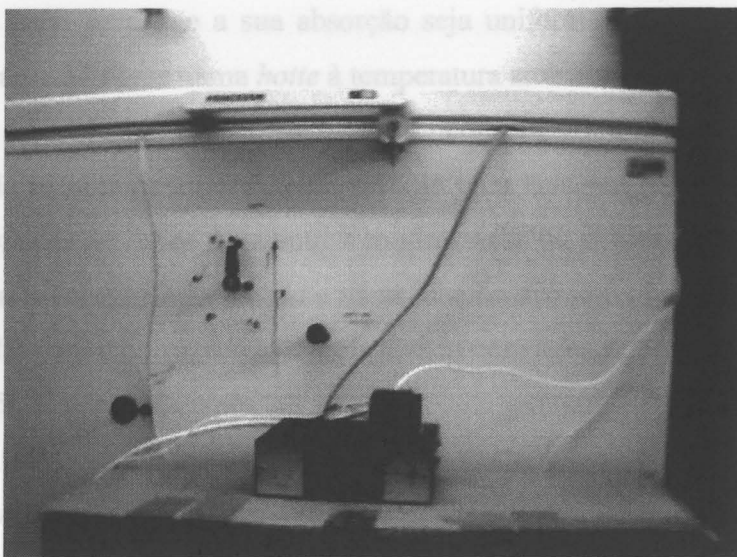


Figura 3.5 – O sistema de vedação (arca congeladora) da instalação.

Antes de se iniciarem os ensaios de extracção foram realizados vários testes para verificar o projecto e sistema de vedação do sistema, tendo-se feito alguns pequenos ajustes que se revelaram necessários. (Primeiramente foi necessário efectuar o design do extractor (Castelo-Grande et al., 2003^a), tendo-se reestruturado o mesmo sobretudo em termos de corpo da célula. O extractor foi testado em ensaios preliminares de vedação para pressões na ordem dos 100-150 bar, mas tendo-se verificado que o seu sistema de vedação não funcionou adequadamente, foi de igual modo reestruturado).

3.3 – Procedimento Experimental

A realização dos ensaios de extracção supercrítica da atrazina envolve todo um conjunto de operações que incluem: limpeza da célula, preparação da amostra, enchimento da célula com a amostra, extracção da atrazina e análise do extracto obtido (ver capítulo 4).

Na realização do nosso estudo usaram-se amostras de solo padronizadas. Estas amostras são constituídas por areia contaminada com uma quantidade conhecida de atrazina. Para tal, pesa-se inicialmente uma quantidade pré-determinada (aproximadamente 80 ml) de areia lavada (Panreac) de granulometrias 1-2mm e 0,25-0,3mm em proporções conhecidas, usando uma balança modelo (Mettler AE168) (previamente calibrada). A areia é posteriormente colocada num goblé. Seguidamente prepara-se uma solução de atrazina pesando uma quantidade pré-

estabelecida deste pesticida, que se dissolve posteriormente em metanol usando um balão volumétrico de capacidade adequada, o que nos permite conhecer a concentração da solução obtida. Após estes procedimentos impregna-se a areia que está no goblé com a solução de atrazina, de modo lento para que a sua absorção seja uniforme. A areia assim impregnada é deixada a secar durante 24 horas numa *hotte* à temperatura ambiente.

Relativamente à instalação, o primeiro procedimento a ter é a desmontagem e lavagem da célula e do balão de recolha de amostra com solução para lavagem de material de HPLC (água com sabão sem fosfatos) de forma a garantir a minimização da existência de contaminantes que possam interferir no processo de extracção e na análise do extracto obtido. O material é deixado na solução de um dia para o outro, sendo depois lavado com água destilada e acetona, e colocado na estufa a secar a 50°C durante a noite.

A lavagem da tubagem da zona de recolha do extracto é feita por injeccção de solvente de lavagem, que no nosso caso foi o metanol, através da válvula de 6 vias que deverá estar na posição 4 (ver figura 3.3) e com a válvula V6 aberta, devendo-se ter o cuidado de colocar um recipiente para receber o solvente que sai (ponto B da figura 3.3). A restante tubagem é limpa fazendo-se passar CO₂ comprimido que arrasta os resíduos existentes. Para isso, é necessário manter abertas, para além das válvulas V5 (esta na posição 1) e V6, as válvulas V1 a V4. No final da lavagem fecham-se todas as válvulas e coloca-se a válvula de 6 vias na posição 2 (bloqueada).

O procedimento seguinte é o enchimento da célula com a amostra previamente impregnada com a atrazina, seguindo-se a pressurização do CO₂ através do enchimento do gerador de pressão com CO₂ da garrafa, para o que se abrem as válvulas V1 e V2, mantendo-se V3 fechada. Em seguida fecham-se V1 e V2 e procede-se à pressurização do CO₂. Como já foi referido, a pressurização consegue-se mais facilmente se as paredes do êmbolo forem arrefecidas, o que ajuda o processo de liquefacção aumentando a taxa de compressão. As válvulas V3 e V4 são então abertas para admissão do CO₂ pressurizado à célula, voltando-se a fechar novamente estas válvulas de modo a isolar a zona da célula de extracção. Este procedimento é repetido até que a pressão lida em PC2 seja a pressão desejada.

Se depois de estabilizada a temperatura do banho, o valor da pressão lido no transdutor PC2 se mantiver constante é por que não há fugas na instalação. Caso isso não aconteça devem-se detectar as fugas com um fluido apropriado (e.g. usando uma solução de água com sabão), e proceder-se à sua eliminação repetindo, se necessário, a operação de montagem e enchimento da célula.

A amostra fica então em contacto com o CO₂ durante cerca de 2 horas de modo a promover a desorsão e difusão da atrazina para o seio do FSC. A quantidade de atrazina que se dissolve no dióxido de carbono é limitada pelo seu valor de equilíbrio. Decorrido o tempo de extracção faz-se a recolha da amostra através da válvula de 6 vias e das válvulas V6, V7 e V8. A recolha da amostra faz-se colocando a válvula V5 (6-vias) na posição 1 e abrindo a válvula V6 de modo descontinuo para que não haja excesso de pressão no balão de recolha, de modo a minimizar o possível arrastamento da amostra precipitada pelo CO₂. As válvulas V7 e V8 devem manter-se abertas para permitir a expansão do CO₂ para o exterior. Este procedimento permite a precipitação da atrazina extraída no balão de recolha, que é imerso num pequeno recipiente com gelo. A utilização do recipiente com gelo permite diminuir mais depressa a temperatura do soluto, o que vai fazer baixar a sua pressão de vapor, reduzindo assim a possibilidade de arrastamento para a zona de expansão e o choque térmico com as paredes do balão.

Para garantir que as perdas de atrazina são reduzidas ao máximo, faz-se a lavagem da tubagem de recolha da amostra com um solvente apropriado ao sistema em estudo (no nosso caso foi usado o metanol), que é injectado por intermédio de uma seringa pondo para tal a válvula V5 na posição 4 e mantendo-se V6 aberta. Por fim fecha-se a válvula V6 e coloca-se novamente V5 na posição 2.

O último procedimento é a lavagem para um balão volumétrico do recipiente de recolha com o solvente acima referido até que não existam resíduos de atrazina no balão. Perfaz-se então o volume do balão volumétrico por adição de solvente, procedendo-se de seguida à análise desta solução por HPLC (ver capítulo 4), o que permite determinar a quantidade de atrazina que foi recuperada.

No final do processo de extracção a areia que ficou na célula de extracção é lavada com o solvente (metanol), sendo posteriormente determinada a quantidade de atrazina que permaneceu na areia (ver capítulo 4), o que permite calcular a quantidade de atrazina que foi extraída. O solvente de lavagem deve ser escolhido com base num estudo prévio de solubilidades e tempos de retenção cromatográfica. Isto porque o solvente e o soluto devem ser totalmente miscíveis, não reagir entre si e originar picos bem definidos aquando da análise por HPLC.

Os sensores de temperatura e pressão, assim como a balança analítica, devem ser calibrados periodicamente. Os sensores de pressão e temperatura foram calibrados pelo CATIM e a balança analítica pela Soquímica.

Todo o procedimento relativo à extracção e recolha de atrazina é sucessivamente repetido, (não se mexendo no extractor, na célula de extracção e na amostra contida nesta última), até que

a quantidade de atrazina baixe para valores desprezáveis. Então chega-se à parte final da experiência.

As condições experimentais utilizadas foram baseadas numa pesquisa da literatura na área em que se definiu como condições de operação óptimas: a temperatura de extracção = 40°C, a pressão de Extracção = 21,5 MPa e um tempo de extracção de 2 horas (Dean, 1996; Camel, 1997; Zouh et al., 1997).

4 – TÉCNICA ANALÍTICA**4.1 – Introdução**

As técnicas analíticas são fundamentais para determinar a composição de correntes e realizar a monitorização dos processos químicos, podendo-se recorrer a análises qualitativas e/ou quantitativas. As técnicas analíticas mais utilizadas são apresentadas na tabela 4.1, podendo algumas delas, como as técnicas de HPLC e de GC, terem várias designações dependendo dos diferentes tipos de detectores utilizados.

Frequentemente pode aplicar-se mais do que uma técnica para identificar e quantificar a mesma substância, dependendo a escolha da técnica a usar, do equipamento existente ou da disponibilidade económica.

Tabela 4.1 - Algumas das técnicas analíticas mais usadas.

Técnica Analítica	SIGLA
cromatografia líquida de alto desempenho	HPLC
cromatografia gasosa	GC
espectroscopia de massa	MS
espectroscopia de ultravioletas	UV
cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa	GC-MS
infravermelhos	IV
infravermelhos usando transformadas de Fourier	FTIR

4.2 – HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Desempenho

A cromatografia é um método físico de separação em que os componentes a separar se distribuem entre duas fases (ver secções 4.2.1 e 4.2.2), uma delas é a fase estacionária, através da qual se move a outra fase, denominada fase móvel. A separação baseia-se nas interacções físico-químicas entre a substância a separar e as fases móvel e estacionária. A separação é conseguida devido à diferença entre os coeficientes de distribuição dos diferentes compostos analisados (Massitek et al., 1993; Schoenmarkers et al., 1981). A afinidade relativa do composto em estudo com as partículas da coluna é um factor que determina como este elui na coluna e a que tempo passa pelo detector no qual a resposta é gerada e transformada em dados. O traço contínuo de resposta é chamado cromatograma, e quando um pico cromatográfico aparece no cromatograma, a sua posição neste é chamada de tempo de retenção. As quantificações são feitas pela medição comparativa entre a área do pico e a área do pico da quantidade *standard*.

Deste modo, os parâmetros a serem avaliados num cromatograma são a área (A) que deverá ser proporcional à quantidade do composto em questão e o tempo de retenção (designado por T_R), que é o tempo (ou distância) compreendida entre a injeção e a eluição do pico máximo. Geralmente o tempo de retenção é medido em minutos, de referir ainda que quando se está a desenvolver esta técnica analítica temos de ter em atenção ao factor retenção (k). Este parâmetro não tem unidades, e é definido como a razão entre o tempo de retenção e o tempo de retenção de um composto não retido (também chamado linha de solvente). Baixos valores do factor de retenção revelam uma resolução fraca (podendo os valores situar-se entre 1 e 10).

A selectividade (α) também representa um parâmetro importante, dado que é influenciada pela combinação da fase móvel e da fase estacionária. Quanto mais elevada for a melhor separação existirá entre os dois compostos, dado que a selectividade é calculada pela razão entre os tempos de retenção de cada um (T_{R2} e T_{R1}), sendo que o numerador do quociente é o tempo de retenção do último composto a sair. Por seu lado, a resolução (R) é calculada para podermos avaliar a qualidade da separação, pois é definido como a razão entre a diferença dos tempos de retenção e a diferença das larguras dos picos.

Para aplicação da técnica de cromatografia líquida, que é a que se vai utilizar neste trabalho, é necessário dispor dos constituintes básicos seguintes: reservatório de solventes, uma bomba para impulsionar a fase móvel, um mecanismo de introdução da amostra, uma coluna que contenha a fase estacionária e um detector, o qual permite determinar a separação obtida e avaliar quantitativa e qualitativamente os resultados.

A cromatografia líquida (LC) é uma técnica em que a fase móvel é um líquido. Dependendo da fase estacionária, a cromatografia líquida pode-se designar por cromatografia de camada (TLC), cromatografia de papel (PC) ou a cromatografia líquida de coluna (LC).

Um caso particular de cromatografia líquida, é o HPLC (Cromatografia Líquida de Alto Desempenho), que tem a capacidade de separar diferentes compostos num determinado período de tempo com uma dada resolução. A selectividade desta técnica é baseada não apenas em diferentes tipos de fases estacionárias mas também na fase móvel.

A cromatografia líquida apresenta algumas vantagens relativamente à cromatografia gasosa (GC), pois em GC a selectividade é baseada nas interações que ocorrem apenas entre o soluto e a fase estacionária, enquanto em LC existem interações adicionais entre o soluto e a fase móvel líquida o que melhora a selectividade. De igual modo, a técnica de GC só pode ser usada para amostras que volatilizem sem decomposição a temperaturas da ordem dos 400 °C, o que limita o seu uso a apenas 20% das amostras com interesse (Hewlett Packard, 1993), enquanto a técnica de LC permite a análise dos compostos à temperatura ambiente reduzindo os riscos de

decomposição. Para além disso, a técnica de HPLC, um caso particular de LC, é mais rápida e menos intensiva a nível laboral do que o GC (Hewlett Packard, 1993; Jacomini et al., 2002; Ambrus et al., 1986). A principal limitação da LC é a necessidade da amostra ser solúvel na fase móvel. Dado que quase todas as substâncias são solúveis nalgum tipo de solvente, a gama de aplicação da LC é bastante ampla. Por todos estes motivos a técnica analítica escolhida para este trabalho foi a HPLC.

Na figura 4.1 encontra-se representado um esquema muito resumido dos componentes de um HPLC.

Tabela 4.2 – Fase estacionária versus tipos de grupos ligados a sílica.

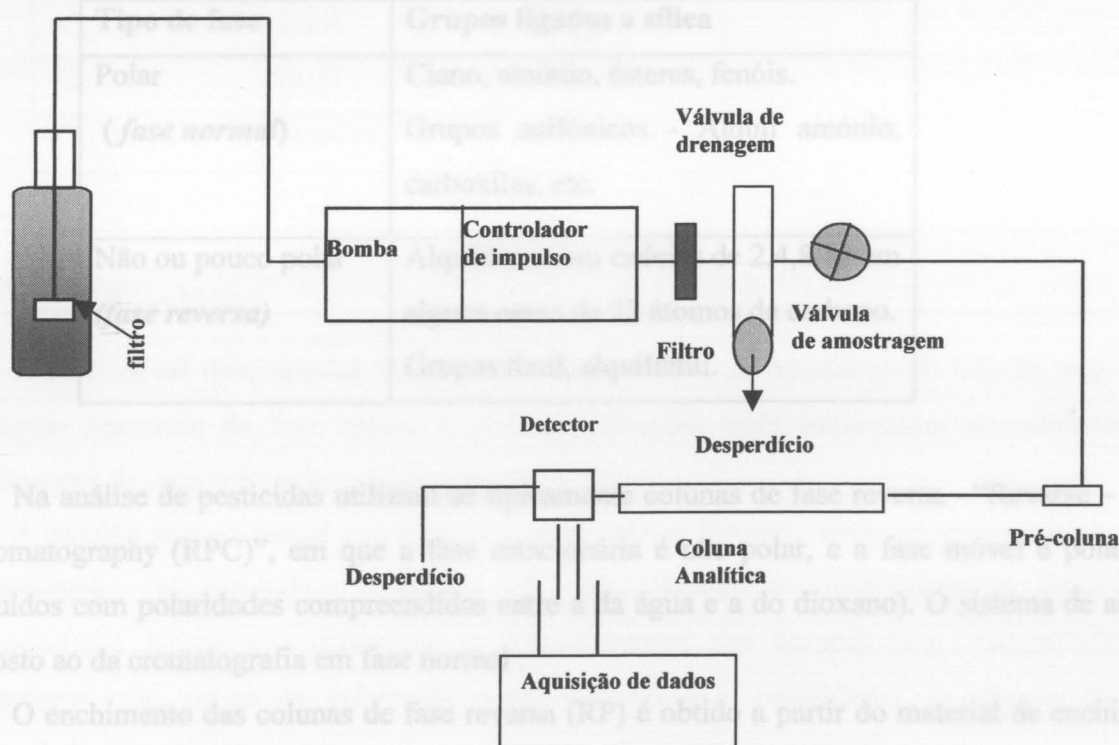


Figura 4.1 – Esquema geral dos componentes de um HPLC.

4.2.1 – Fase Estacionária

Como acontece em qualquer processo cromatográfico, a separação em cromatografia líquida dá-se devido a interações entre a fase móvel e a fase estacionária. Portanto a escolha desta última pode ser uma decisão chave para o sucesso da aplicação da técnica.

Actualmente o enchimento mais usado em colunas cromatográficas tem a fase estacionária quimicamente ligada às partículas de suporte.

Diversos materiais foram estudados e dentro destes alguns têm grande importância como a sílica gel e seus derivados orgânicos, os copolímeros termorrígidos e infusíveis, são os mais usados (Ciola, 1998). A estrutura da sílica gel pode ter entre outros os grupos siloxanas 'OSiO' e silanol, SiOH. Os diferentes grupos ligados à sílica podem produzir diferentes tipos de fases estacionárias, dependendo da sua natureza polar, não polar, iônica ou mesmo complexante. Na tabela 4.2 apresenta-se o tipo de fase estacionária obtido de acordo com o grupo que se encontra na estrutura da sílica gel.

Tabela 4.2 – Fase estacionária *versus* tipos de grupos ligados a sílica.

Tipo de fase	Grupos ligados a sílica
Polar (<i>fase normal</i>)	Ciano, amónio, ésteres, fenóis. Grupos sulfónicos - Alquil amónio, carboxilas, etc.
Não ou pouco polar (<i>fase reversa</i>)	Alquilícos com cadeias de 2,4,8,18 em alguns casos de 22 átomos de carbono. Grupos fenil, alquilfenil.

Na análise de pesticidas utilizam-se tipicamente colunas de fase reversa - “Reverse – Phase Chromatography (RPC)”, em que a fase estacionária é não polar, e a fase móvel é polar (i.e., líquidos com polaridades compreendidas entre a da água e a do dioxano). O sistema de acção é oposto ao da cromatografia em fase normal .

O enchimento das colunas de fase reversa (RP) é obtido a partir do material de enchimento “normal” realizando algumas alterações nos grupos OH terminais na superfície da sílica, os chamados grupos silanol, que são inactivados por reacção química. Frequentemente escolhe-se um grupo alquil com um certo comprimento de cadeia ou um alquil com um determinado grupo funcional para se ligar a estes grupos. O material mais utilizado nas colunas RP é o octadecyl silano ou octadecila ou octadecilsilica (ODS, C-18, RP-18), embora mais recentemente outras fases não polares tenham vindo a ganhar importância.

Como a cromatografia de fase reversa é usada para separa misturas de compostos relativamente polares, usam-se geralmente fases móveis de polaridade elevada, como a água, misturas de água e metanol ou água e acetonitrilo.

A técnica de HPLC de fase reversa tem encontrado um amplo campo de aplicações, devido à elevada reprodutibilidade das separações em fases modificadas quimicamente (Matissek et al., 1993).

As diferenças nas colunas C8 e C18 estão exactamente nos grupos ligados. Na tabela 4.3 são apresentados alguns exemplos de diferentes grupos que por terem estrutura química diferente proporcionarão diferentes tempos de retenção (T_R) (interacção com a fase móvel).

Tabela 4.3 – Alguns exemplos de diferentes grupos ligados à sílica (fase reversa).

Designação	Grupo	Estrutura
-C ₄	Butil	-(CH ₂) ₃ CH ₃
-C ₈	Octil	-(CH ₂) ₇ CH ₃
-C ₁₈ ou ODS	Octadecil	-(CH ₂) ₁₇ CH ₃

4.2.2 – Fase Móvel

A fase móvel desempenha em geral um papel activo na cromatografia líquida, pelo que a selecção adequada da fase móvel é uma das decisões mais importantes ao estabelecer os parâmetros de uma separação em cromatografia líquida.

A escolha da fase móvel tem de ter em conta vários factores, sendo os mais importantes: as propriedades físico-químicas (adsorção, etc.) que afectam a possibilidade de detecção, as propriedades físicas que dificultam o manuseamento das bombas (e.g. viscosidade), dos detectores (e.g. índice de refração) e das colunas (e.g. polaridade), as características de toxicidade (importante em termos de segurança) e não menos importante o custo.

A necessidade de efectuar análises por gradientes ou misturas de solventes requer que estes sejam miscíveis entre si. Em cromatografia líquida é absolutamente necessário que a fase móvel seja homogénea.

Em HPLC existem dois métodos importantes de trabalho:

Eluição isocrática – Neste método as propriedades do eluente mantêm-se inalteradas durante toda a análise, podendo usar-se uma única substância como eluente ou uma mistura de duas ou mais substâncias desde que a composição da mistura seja fixa.

Eluição em gradiente – A composição do eluente vai ser alterada durante a análise de modo a aumentar ou diminuir gradualmente a força de eluição, o que resulta em variações no tempo de

análise. Deste facto, o aumento da força de eluição reduz o tempo de análise de substâncias, diminuindo contudo a sua resolução.

A eluição por gradiente é usada para amostras com componentes de polaridades muito diferentes, sendo neste caso preferível variar a polaridade da fase móvel durante a análise com a finalidade de melhorar a separação dos componentes.

Em cromatografia líquida é absolutamente necessário que a fase móvel seja homogénea, pelo que na análise por gradientes, em que se usam misturas de solventes, é necessário que estes sejam totalmente miscíveis entre si.

A eluição usada nas nossas experiências foi a isocrática, dado que esteve em estudo um único pesticida (não sendo necessário a eluição por gradiente) tendo-se conseguido cromatogramas com boa resolução e cujos possíveis interferentes encontram-se com tempos de retenção bastante afastados do T_R da atrazina.

Na tabela 4.4 são apresentadas as imiscibilidades entre alguns solventes mais usados em HPLC, e na tabela 4.5 é dada a frequência com que alguns solventes são usados em HPLC (sendo 10 a frequência máxima). Dois factores importantes na escolha de um solvente para HPLC são o seu preço e a sua disponibilidade.

Tabela 4.4 – Imiscibilidade de alguns solventes usados em HPLC

	Hexano	Acetonitrilo	Água	Acetona	Metanol
Hexano		•	•	•	•
Acetonitrilo	•				
Água	•			•	
Acetona	•		•		
Metanol	•				

• - Imiscível

Tabela 4.5 – Frequência relativa de uso de alguns solventes de HPLC.

Água - 10
Acetonitrilo - 10
Diclorometano- 2
Hexano - 2
Isopropanol -1
Metanol - 10

Como no nosso estudo utilizamos uma coluna de fase reversa (RP18), a escolha dos eluentes recaiu no metanol e na água por permitirem alterar a polaridade do eluente (variando a percentagem de cada um dos solventes na mistura) facilitando assim a separação dos componentes. Os sistemas metanol/água conjuntamente com o sistema acetonitrilo/água são os eluentes mais utilizados para análise de pesticidas por HPLC. Na tabela 4.6 são apresentadas as forças de eluição destes solventes. Em HPLC fase reversa aumenta-se a polaridade com o aumento da polaridade da fase móvel (i.e. aumentar a concentração de água na fase móvel).

Tabela 4.6 – Forças de eluição de solventes usados em HPLC

Solvente	Abreviatura	Força de eluição
Metanol	MeOH	3,0
Acetonitrilo	AcN	3,1
Tetrahidrofurano	THF	4,4

Grau de polaridade: H₂O > MeOH > AcN > THF

4.2.3 – Detectores

O detector é o “olho” do sistema cromatográfico – pois é ele que mede as concentrações ou massa dos compostos da amostra que atravessam a coluna. O detector é um transdutor que converte uma mudança de concentração na fase móvel num sinal, que poderá ser registado por um processador de dados ou um outro tipo de registador conveniente.

A interpretação destes registos fornece informação qualitativa e quantitativa sobre a amostra e os seus constituintes. Nos detectores são importantes as seguintes características: a calibração - relação entre a resposta quantitativa e a concentração do soluto que deve ser de preferência linear, o comportamento dinâmico (relaciona-se com a forma do pico) sendo que picos muito largos apresentam tempos de resposta longos, resultantes de grandes volumes dentro da célula ou de grandes percursos nos tubos de ligação, a selectividade, o ruído de fundo e o limite de detecção

Os detectores que apresentam elevada sensibilidade não são afectados por flutuações de temperatura e podem ser usados em eluição por gradientes (Schoenmakers et al., 1981). Dividem-se em: detector de comprimento fixo, detector de onda variável e detector *diode array*.

O detector que foi utilizado neste trabalho é o de UV-VIS, que interage com substâncias que são capazes de absorver no visível ou no UV. Muitos compostos pertencem a esta categoria (tal como as substâncias com uma ou mais ligações duplas e substâncias com electrões livres).

4.2.4 – Análise Qualitativa e Quantitativa

A Análise Qualitativa é conseguida atendendo a que, para condições operatórias especificadas, o tempo de retenção de um composto numa dada coluna é uma característica deste composto. Deste modo os dados relativos à retenção na coluna podem ser utilizados para a sua identificação.

No entanto devemos ter em conta diversas questões. Em primeiro lugar, deve entender-se que a reprodutibilidade dos dados absolutos de retenção dependem de diferentes condições instrumentais (e.g. pressão, caudal de eluente, temperatura, tipo de coluna, etc.). Ao utilizar os dados de retenção deve-se ter em consideração que estes dados são característicos, mas não específicos. Isto significa que mais de que um composto pode apresentar o mesmo valor de tempo de retenção. Para reduzir o erro na identificação do composto pode-se determinar os dados de retenção em duas colunas diferentes (uma polar e outra apolar, ou duas colunas com actividades distintas).

No nosso estudo o problema de identificação do composto não se levanta por que usamos atrazina com um elevado grau de pureza (de 98%), e tivemos o cuidado de estabilizar as amostras de modo a prevenir a sua degradação.

Depois da identificação dos componentes da amostra, a etapa seguinte é a identificação das suas quantidades (análise quantitativa). Para a quantificação o registador é uma parte importante do equipamento. Depois da obtenção da área ou altura de cada um dos picos, a etapa seguinte consiste em estabelecer a quantidade ou concentração dos componentes da amostra que correspondem a estes picos.

Para realizar a análise quantitativa é necessário injectar uma solução padrão contendo cada um dos componente que se pretende dosear e conhecer o respectivo tempo de retenção. Para cada componente o detector dá uma mesma área ou altura de pico tanto para a amostra que se pretende analisar como para a solução padrão se estes estiverem presentes na mesma concentração, podendo-se deste modo efectuar o doseamento.

Os métodos de quantificação podem-se dividir em (Ullman's Encyclopedia of Industry, 1999):

Método do padrão externo – A quantidade do composto é obtida por interpolação numa curva de calibração que relaciona o sinal do detector com a concentração (massa) do composto.

Método do padrão interno – Os sinais do composto que se pretende quantificar são comparados com o sinal de um padrão interno adequado. O padrão interno deve ter propriedades similares aos compostos a determinar, mas o suficientemente diferente para ser diferenciado.

Nas nossas análises vamos usar o método do padrão externo. Para tal devemos ter um padrão de referência, que deve ser o composto em estudo no estado mais puro possível (mais de 95%).

4.3 – Produtos Químicos, Reagentes e Equipamentos Utilizados

A atrazina usada no nosso estudo foi fornecida pela empresa Sigma-Aldrich (com referência PS-380), na forma sólida (pó de cor branca) com uma pureza de 98%. Os solventes e restantes reagentes foram adquiridos à empresa Vaz Pereira, sendo apresentados na tabela 4.7 a pureza e restantes especificações dos produtos.

Na tabela 4.8 são descritos os equipamentos utilizados nas diferentes etapas da técnica analítica, sendo igualmente indicada a empresa onde foi efectuada a respectiva calibração.

Tabela 4.7 – Reagentes usados na técnica analítica e na extracção supercrítica.

Reagente	Fabricante	Referência
Metanol para HPLC (pureza 99,9%)	Riedel-Haën	34860
Água para UV-HPLC	Panreac	361074
Acetona pura	Paralab	2823
Derquim LMO3 (livre de fosfatos) sabão para limpeza de material usado em HPLC	Panreac	502602
Areia (Sea Sand Washed) 1-2 mm	Panreac	211161
Areia (Sea Sand Washed) 0,25-30 mm	Panreac	211160
Hélio	Air liquide	N50

4.4 – Desenvolvimento da Técnica

A selecção de um método analítico apropriado à identificação e quantificação de uma determinada substância requer o conhecimento completo das propriedades físico-químicas da substância, bem como da possibilidade de ocorrerem reacções de degradação que afectarão a estabilidade da amostra, e consequentemente os resultados obtidos. Deste modo os seus resultados devem ser precisos, exactos e rápidos.

A primeira acção que foi tomada com vista à implementação da técnica analítica para quantificação da atrazina extraída nos ensaios de extracção supercrítica foi a verificação das condições em que se encontrava o HPLC disponível (Hewlett-Packard modelo 1050), que é um modelo relativamente antigo. Após vários testes exaustivos, verificou-se a necessidade de actualizar a unidade de aquisição de dados, para o que contamos com a colaboração do engenheiro David Gomes e do engenheiro António Viana do CICA (Centro de Informática Prof. Correia Araújo). Posteriormente foi feita uma revisão do HPLC por técnicos qualificados da empresa Soquímica. Concluída esta parte, passou-se à fase de desenvolvimento da técnica analítica.

Tabela 4.8 – Equipamento usado na técnica analítica.

Equipamento	Calibrado
Balança Mettler AE168	Soquímica
Balança Mettler AGE245	Catim
Material de vidro – Classe A	Com erro inerente
HPLC- Modelo HP 1050	Revisto pela Soquímica
Micropipeta – Pipteman Modelo P1000	Adquirido a Vaz Pereira Previamente calibrado
Micropipeta - Volac R880/B	Soquímica
Coluna Superspher 100-4RP-18ec Macherey-Nagel	Adquirida a Vaz Pereira

Os primeiros estudos tiveram como finalidade escolher o solvente e o comprimento de onda adequados. A escolha do comprimento de onda adequado é importante para a optimização do método, devendo ser escolhido aquele onde é máxima a absorção de modo a aumentar a sensibilidade do método. No método proposto para análise da atrazina o comprimento de onda escolhido foi de 230 nm, que permite uma execução fácil e rápida, boa exactidão, precisão e economia de tempo, características estas que são de suma importância no controlo de qualidade de amostras ambientais.

Inicialmente fez-se uma análise da literatura para determinar o comprimento de onda (λ) recomendado para a detecção de atrazina por HPLC, tendo-se obtido valores que variavam entre os 220 nm (Trajkovska et al., 2001; Jacomini, 2002), 222 nm (net (29); Ambrus et al., 1986;

Jacomini, 2002) e 230 nm (Jacomini, 2002; Hewlett Packard, 1993; Pinto, 1999). De facto, e como se pode ver pela figura 4.2 em que se estuda o espectro da absorção máxima de UV para atrazina (num eluente (6:4) MeOH/H₂O), esta ocorre a 222 nm. Por este motivo, e visto que o HPLC disponível permite usar três comprimentos de onda, foi analisado qual dos comprimentos de onda apresentados na literatura era o mais adequado, tendo-se concluído que as diferenças não eram significativas (ver anexo D). Este estudo preliminar permitiu-nos concluir que o comprimento de onda de 230 nm é adequado para a detecção da atrazina, razão pela qual se optou por realizar as análises com este comprimento de onda.

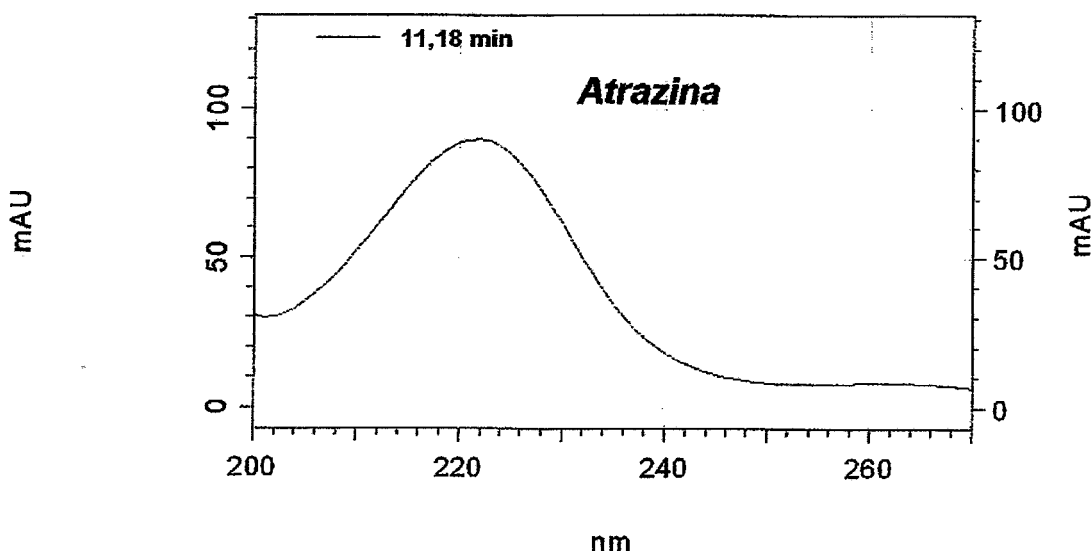


Figura 4.2 – Espectro de absorção do UV para atrazina em MeOH:H₂O (6:4) [retirado de (Jacomini,2002)].

A escolha do solvente é também bastante importante, devendo-se ter a certeza de que o soluto (atrazina) é totalmente solúvel e forma uma solução estável com o solvente. A estrutura da atrazina leva-nos a concluir que a escolha da água como solvente não é muito viável devido à possibilidade de ocorrer a degradação da atrazina o que iria afectar a estabilidade das soluções padrão. O metanol e o acetonitrilo surgiram como dois dos solventes mais apropriados, contudo, o preço relativamente mais elevado e a falta de dados de solubilidades da atrazina em acetonitrilo, fizeram com que a escolha recaísse sobre o metanol.

Um outro factor importante é a verificação da presença de interferentes (impurezas) que possam ter o mesmo tempo de retenção da atrazina. No desenvolvimento do método cromatográfico empregaram-se soluções de atrazina em diferentes fases móveis, de modo a variar a polaridade do eluente e melhorar a separação da atrazina de picos interferentes.

É de prática comum que o solvente utilizado na preparação das soluções mais concentradas (“soluções mãe”) e na sua diluição para obter soluções padronizadas de menor concentração (“soluções filhas”) seja igual ao eluente, de forma a obter uma linha de base mais estável.

Verificou-se, no entanto, experimentalmente que a mistura MeOH/H₂O sofre uma contracção de volume, sendo necessário proceder à medição do volume de cada composto em separado, adicionando-os apenas no fim. Porém, mesmo efectuando este procedimento foi observada, ainda assim, alguma contracção de volumes nas soluções menos concentradas. Existia assim o perigo deste procedimento ser uma fonte de erro. Deste modo, para avaliar a possibilidade de utilização de um solvente de composição diferente do eluente (para eliminar o problema da contracção de volumes) e ao mesmo tempo otimizar-se a composição do eluente, efectuou-se um estudo, em que primeiramente se utilizou o solvente MeOH para todas as soluções tendo-se variado apenas a composição do eluente, e em seguida, efectuaram-se corridas com amostras utilizando um solvente igual ao eluente (fase móvel). Na tabela 4.9 e no anexo E faz-se uma análise da influência da variação da composição da fase móvel na separação e tempo de análise das amostras preparadas por diluição por solvente puro (MeOH). Desta análise conclui-se que o melhor eluente é o 60/40 que dá origem a uma linha de base estável e uma separação perfeita dos picos, embora o tempo de análise seja demasiado elevado (atendendo ao facto de que se realizariam análises diárias e à necessidade da construção de curvas de calibração). O eluente correspondente à razão 80/20 revelou ser o mais adequado para o fim pretendido, permitindo uma boa separação entre os picos e um tempo de análise óptimo.

Nos testes em que a composição do solvente de diluição era igual à composição do eluente verificou-se uma melhoria na linha de base mas não muito significativa (ver anexo F). Na tabela 4.10 estão apresentados alguns valores de T_R e número de picos para esta situação. Nota-se que para além de uma linha de base mais estável o número de picos diminuiu, contudo optamos por usar como solvente de diluição o metanol puro e como eluente misturas de metanol/água na razão de volumes (80/20), por permitir uma boa separação de picos, uma linha de base relativamente estável e tempos de retenção reduzidos.

O caudal de eluente foi também optimizado, tendo-se efectuado um estudo para caudais desde 5 ml/min até 1ml/min (ao qual corresponde uma pressão demasiado elevada), chegando-se à conclusão que o caudal de 0,7 ml/min era o mais adequado (ver anexo G).

Numa técnica analítica é preciso ter em atenção a armazenagem das diferentes soluções de modo a prevenir a sua degradação. Neste estudo as soluções foram todas guardadas num frigorífico a 4°C (Hewlett Packard,1993; Trajkovska et al.,2001), a atrazina foi também guardada no frigorífico, mas foi colocada dentro de um exsiccador para proteger da humidade (evitar a

ocorrência de aglomeração do pó por humidade). As soluções foram todas guardadas em viais cor âmbar de forma a serem protegidas dos efeitos nocivos da luz (possíveis reacções). Na preparação das soluções concentradas usou-se a balança modelo AGE245 da Mettler, enquanto a areia e as soluções usadas para a sua impregnação foram pesadas numa balança modelo AE168 da Mettler.

Tabela 4.9 - Variação da composição da fase móvel (solvente de diluição é MeOH puro).

Composição Eluente MeOH/H ₂ O (v/v)	T _R da atrazina $\lambda=230$ nm	Nº de picos Existentes
90/10	3,962	2*
85/15	5,747	2**
80/20	5,056	2***
70/30	7,086	2
60/40	11,756	2
55/45	-----	-----°

AP
UO
ML
EA
NR
TI
OD
AD
E

* Em 90/10 – A separação era mal feita (ver anexo E).

** Em 85/15 – A separação já se torna melhor (ver anexo E).

*** Em 80/20 – A separação já é bastante boa (ver anexo E).

° Em 55/45 – O primeiro pico é ampliado e a atrazina aos 20 minutos ainda não tinha saído.

Tabela 4.10 - Variação da composição da fase móvel (solvente de diluição com composição igual à fase móvel).

Composição Eluente MeOH/H ₂ O (v/v)	T _R da atrazina $\lambda=230$ nm	Nº de picos Existentes
80/20	4,933	1
70/30	6,816	1
60/40	11,084	1

Resumindo as conclusões anteriores, podemos dizer que se obtém uma boa separação da atrazina e possíveis interferentes utilizando como fase móvel uma mistura de 80:20 de metanol e água, com um caudal de 0,7 ml/min usando um comprimento de onda para a detecção de 230 nm.

Optou-se por esta fase móvel pelo facto dela originar um tempo de retenção pequeno para a atrazina, acelerando assim o tempo de análise o que aumenta a produtividade do operador.

4.4.1 – Parâmetros da Técnica Analítica

A metodologia validada como técnica analítica para identificação e quantificação da atrazina tem os seguintes parâmetros cromatográfico:

1. **Coluna cromatográfica:** 100 RP – 18 ec.
2. **Caudal:** 0,7 ml/min.
3. **Temperatura:** considerou-se a temperatura do local de trabalho $24^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
4. **Volume de injeção:** $20\mu\text{L}$.
5. **Deteção:** 220, 222 e 230 nm, tendo sido usada na *curva de calibração o comprimento de onda de 230 nm*.
6. **Fase móvel:** metanol e água (80:20 v/v).

O método cromatográfico proposto para o doseamento da atrazina em preparações analíticas, apresenta como características facilidade de execução, boa exactidão, precisão, linearidade e economia, já que foram utilizados solventes de baixo custo como fase móvel, e uma coluna com preço acessível. Na figura 4.3 é apresentado o equipamento usado HP1050 (neste equipamento a bomba usada é quaternária, i.e., tem quatro canais)

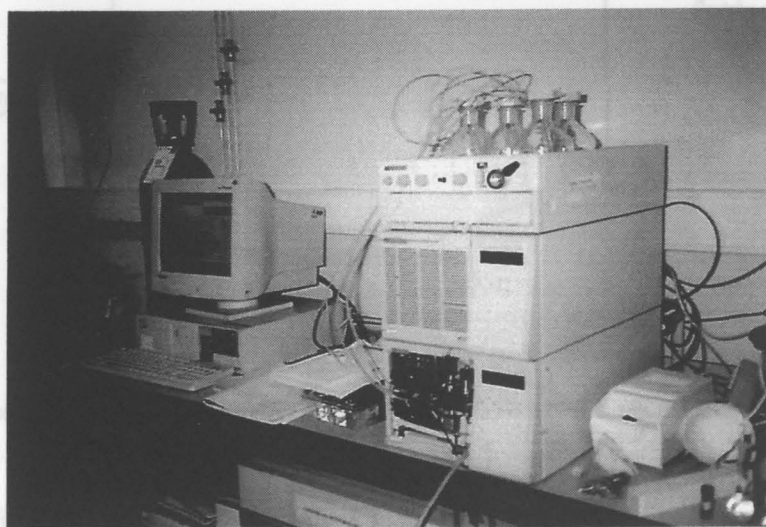


Figura 4.3 – Modelo HP1050 utilizado na técnica analítica.

4.4.2 – Parâmetros a Definir para Validação do Método de Análise - HPLC

Existem cinco parâmetros importantes que se devem calcular para validação da técnica analítica adoptada (HPLC).

A *exactidão* pode ser determinada por quatro métodos diferentes (Green, 1996; Polesello, 1997). Um dos métodos consiste em avaliar a exactidão por análise da amostra de concentração conhecida comparando-se o valor medido com o valor teórico. Um outro método consiste na comparação entre os resultados obtidos com um novo método com os resultados provenientes da utilização de um método alternativo, que já seja reconhecido como exacto. Os outros dois métodos para determinação da exactidão são baseados na recuperação de amostras conhecidas da substância a analisar que são adicionadas a uma matriz. O método de padrão externo, que foi o utilizado por nós, requer um procedimento rotineiro e diário de se preparar e injectar 5 vezes uma amostra de concentração conhecida (ver figura 4.4).

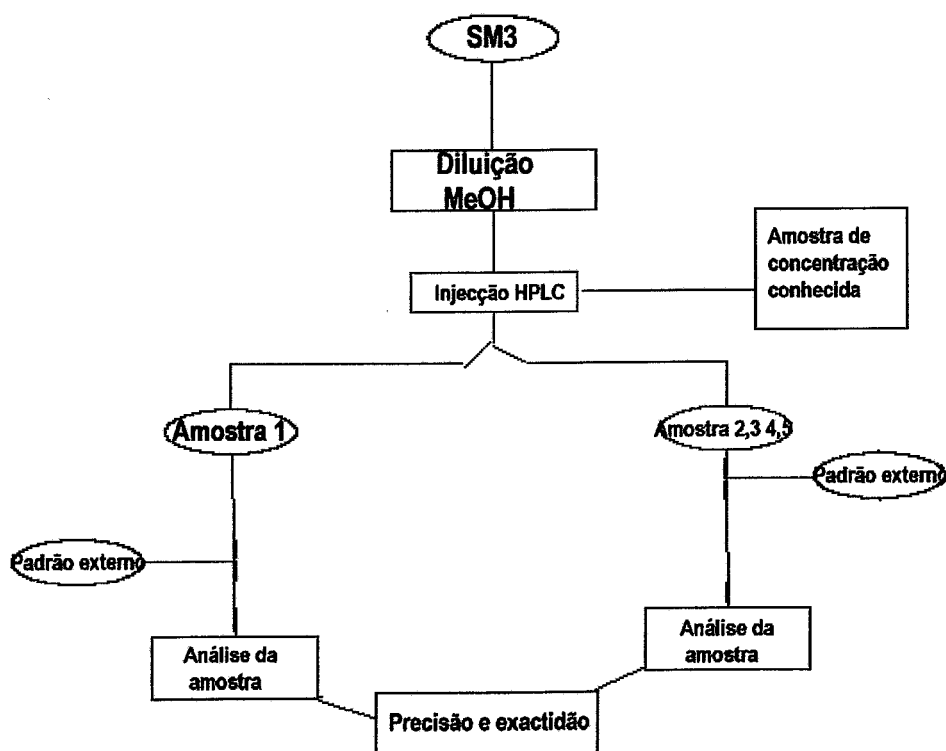


Figura 4.4 – Procedimento diário para verificação da calibração e recalibração.

A *precisão* de um método é o grau de concordância entre os resultados das análises individuais, quando o procedimento é aplicado diversas vezes em uma mesma amostra e em condições idênticas de análise (AOAC, 1991; FDA, 1994; ICH Q2b, 1994; USP, 2000) (ver

figura 4.4). Para que um método seja considerado preciso, é necessário que se faça no mínimo a leitura de 10 amostras com um coeficiente de variação (CV) menor ou igual a 1% (FDA, 1994). No entanto, alguns autores aceitam valores de CV menores do que 2,0 %, sendo que uma precisão menor que 1,5 % é considerada boa e valores entre 0,5 e 1,0 % são considerados excelentes. Na figura 4.5 apresenta-se uma representação gráfica exemplificativa da diferença entre *precisão* e *exactidão*.

A *linearidade* do método foi determinada através da curva de calibração, na qual foi verificada a proporcionalidade entre as diferentes concentrações do padrão e as absorbâncias / áreas. Para a curva de calibração foram calculados os desvios padrão e o coeficiente de correlação, parâmetros estes que são importantes na validação do método (Jenke, 1996)

O *limite de detecção* (LD) é a concentração mais baixa da substância em exame que pode ser detectada com um certo limite de confiabilidade (Jenke,1996;USP,2000). O limite de detecção pode ser determinado por vários métodos. Um dos métodos é baseado na avaliação visual, sendo que este método é aplicável tanto para métodos não instrumentais, como para os métodos instrumentais. Um segundo método é baseado no ruído e só é aplicável a procedimentos analíticos que exibem uma linha de base. Neste caso o LD é aceitável para substâncias que tenham concentração tal que apresentem um ruído 3 vezes superior ao da linha de base (Green, 1996; ICH Q2b, 1994; Jenke, 1996; FDA, 1994, USP, 2000). Um terceiro método é baseado no desvio padrão e na inclinação da curva de calibração. O limite de detecção depende do aparelho (com detectores de UV, é difícil de assegurar a precisão da detecção para substâncias com baixa concentração devido à perda gradual de sensibilidade das lâmpadas relacionadas com o tempo de uso, ou devido à variação do ruído encontrado entre diferentes fabricantes de detectores) sendo que no HPLC é da ordem das partes por bilhão (p.p.b.'s).

O *limite de quantificação* (LQ) é normalmente definido como a menor concentração apresentada na curva padrão (Jenke, 1996).

A fim de garantir que o método adaptado forneça informações fiáveis e que os resultados obtidos reflitam a operação de procedimentos analíticos, foram avaliados neste trabalho todos os parâmetros de validação acima referidos, sendo os resultados obtidos apresentados no capítulo 5.

Porém, fazer a validação de um método analítico não implica que ele está isento de erros e que pode ser usado indiscriminadamente, mas permite obter informações estatisticamente fiáveis, confirmando que o método está adequado para o uso proposto (Bruce et al., 1998).

5 – ENSAIOS DE EXTRACÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS



Figura 4.5 – Representação gráfica da precisão e exactidão [adaptado de (Bretti,2000)].

Seguidamente faz-se uma análise comparativa dos resultados obtidos, quer relativamente aos ensaios de extracção, quer relativamente às curvas de calibração obtidas com os diferentes solventes utilizados, análise esta complementada por uma discussão crítica dos mesmos resultados e pela determinação da influência no processo de alguns dos parâmetros importantes.

Finaliza-se o capítulo com uma análise dos possíveis erros experimentais associados às experiências efectuadas.

5.1 – Procedimento Experimental

Após a resolução dos problemas relativos ao arranque do equipamento HPLC, que foram apontados no capítulo 4, antes de implementar a curva de calibração no aparelho utilizado e antes de adoptar o procedimento experimental final optimizado que foi utilizado nas experiências cujos resultados se apresentam neste capítulo, foi efectuada uma experiência-teste de extracção supercrítica de atrazina. Esta experiência, não teve por objectivo a quantificação da quantidade da atrazina extraída (pois a técnica ainda não estava implementada), mas sim verificar a viabilidade da recuperação da atrazina por extracção supercrítica e optimizar o procedimento experimental a utilizar nas experiências que se seguiriam.

Deste modo, após a realização desta experiência-teste que consistiu numa única extracção com CO₂ supercrítico (à pressão de 20 MPa, 2 horas de extracção e temperatura de extracção de 40°C) utilizando um só processo de extracção *percolar*, obteve-se na célula de recolha um pó branco que, após ser dissolvido em Metanol, foi analisado por HPLC em condições já estudadas no desenvolvimento da técnica analítica (ver capítulo 4), tendo-se obtido um pico bem definido

5 – ENSAIOS DE EXTRACÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta secção serão primeiramente apontados os procedimentos experimentais seguidos para a extracção da atrazina por CO₂ supercrítico da matriz arenosa artificialmente contaminada.

Em seguida é descrita a obtenção das curvas de calibração para quantificação por HPLC (ver capítulo 4) das quantidades de atrazina extraída. Estas curvas foram obtidas utilizando dois solventes diferentes, metanol e acetonitrilo, sendo efectuada uma breve discussão acerca das mesmas.

Na secção 5.2.2 são apresentados os resultados obtidos para cada um dos três ensaios de extracção supercrítica realizados, quer sob a forma tabelar quer sob a forma gráfica, resultados estes que são devidamente analisados e discutidos aquando da sua apresentação. São ainda apontadas as observações experimentais mais relevantes, relativas a cada ensaio, assim como os resultados obtidos da tentativa de detectar possíveis fugas ou fontes de perda do sistema.

Seguidamente faz-se uma análise comparativa dos resultados obtidos, quer relativamente aos ensaios de extracção, quer relativamente às curvas de calibração obtidas com os diferentes solventes utilizados, análise esta complementada por uma discussão crítica dos mesmos resultados e pela determinação da influência no processo de alguns dos parâmetros importantes.

Finaliza-se o capítulo com uma análise dos possíveis erros experimentais associados às experiências efectuadas.

5.1 – Procedimento Experimental

Após a resolução dos problemas relativos ao arranque do equipamento HPLC, que foram apontados no capítulo 4, antes de implementar a curva de calibração no aparelho utilizado e antes de adoptar o procedimento experimental final optimizado que foi utilizado nas experiências cujos resultados se apresentam neste capítulo, foi efectuada uma experiência-teste de extracção supercrítica de atrazina. Esta experiência, não teve por objectivo a quantificação da quantidade da atrazina extraída (pois a técnica ainda não estava implementada), mas sim verificar a viabilidade da recuperação da atrazina por extracção supercrítica e optimizar o procedimento experimental a utilizar nas experiências que se seguiriam.

Deste modo, após a realização desta experiência-teste que consistiu numa única extracção com CO₂ supercrítico (à pressão de 20 MPa, 2 horas de extracção e temperatura de extracção de 40°C) utilizando um só processo de *extracção parcelar*, obteve-se na célula de recolha um pó branco que, após ser dissolvido em Metanol, foi analisado por HPLC em condições já estudadas no desenvolvimento da técnica analítica (ver capítulo 4), tendo-se obtido um pico bem definido

com o tempo de retenção típico da atrazina (ver figuras H.1 e H.2 do Anexo H). Este resultado permitiu-nos concluir da viabilidade da extracção da atrazina por ESC com CO₂ supercrítico.

Em seguida procedeu-se à implementação da curva de calibração do Metanol* (a única a ser implementada no aparelho de HPLC, uma vez que a pouca utilização da curva do Acetonitrilo não justificou a sua implementação) necessária à utilização do método do padrão externo. Este método acarreta a necessidade de efectuar todos os dias a preparação e injeção (5 vezes) de uma solução padrão com concentração conhecida de modo a se verificar a sua exactidão - ver capítulo 4 - (tendo-se obtido ao longo deste estudo variações com desvio padrão de 1-1,5%) e a sua repetibilidade – ver capítulo 4 - (cujo desvio médio se situou entre 1-2%).

O modo de preparação e erros associados a estas três soluções padrão encontram-se descritos na tabela I.1 do Anexo I.

Uma curva de calibração deve conter pelo menos 5 pontos (concentrações) em triplicado. No nosso estudo a curva começou por conter dez pontos e foi alargada até aos dezoito, dado que ao efectuar as extracções surgiram alguns valores fora da gama inicial que obrigavam a diluições da amostra ou a extrapolações da curva de calibração pelo próprio aparelho, o que introduzia mais uma fonte de erro. Esta é a razão pela qual a curva de calibração apresenta uma gama tão ampla de valores. O procedimento seguido para preparar as soluções padrão necessárias à obtenção da curva de calibração é apresentado na tabela J.1 do Anexo J, sendo a curva de calibração interna do aparelho apresentada nas figuras J.1 e J.2 do mesmo anexo. A mesma curva de calibração, mas calculada recorrendo o programa Microsoft Excel, é apresentada na figura 5.2. A equação e o ajuste final da curva foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

A forma da curva de calibração obtida, uma recta, confirma a linearidade esperada do método, verificando-se deste modo a proporcionalidade directa entre as diferentes concentrações do padrão e as absorbâncias / áreas dos picos dos cromatogramas. Na figura 5.2 é também indicado o coeficiente de correlação da recta, parâmetro este que é importante para a validação do método (como referido no capítulo 4) (Jenke, 1996).

A fim de garantir que o método forneça informações confiáveis e que os resultados obtidos reflectam a operação de procedimentos analíticos, para além dos três parâmetros da validação do método cromatográfico: *linearidade*, *precisão* e *exactidão*, referidos e apontados anteriormente, foram avaliados ainda os *limites de detecção* e de *quantificação*. O *limite de detecção*, como já foi referido no capítulo 4, depende do aparelho em questão, pelo que sabendo que em HPLC este

* O aparelho de HPLC utilizado - modelo HP 1050, é capaz de criar uma curva de calibração interna e a respectiva tabela. Essa característica foi aproveitada, sendo o que se denomina de *implementação da curva de calibração no aparelho*. Esta curva de calibração interna do aparelho é ainda comparada à obtida utilizando o programa *Microsoft Excel* (ver secção 5.2).

limite é da ordem dos p.p.b., e não estando em estudo, no caso em análise, uma gama tão baixa, não se considerou necessário a obtenção deste parâmetro. Já o *limite de quantificação* é definido, em alguns casos, como a menor concentração apresentada na curva padrão (ver tabela H.1 do anexo H), tendo sido este o valor adoptado (da ordem dos 0,1 mg/L) para o caso em análise (Jenke, 1996).

Finalizada a implementação da curva de calibração, passou-se então à realização de três experiências. Para estas, e de modo semelhante ao efectuado na experiência-teste, utilizou-se areia para simular uma matriz sólida. A utilização de areia em vez de solo é reconhecidamente, nesta área, o procedimento a seguir para realizar os estudos preliminares da viabilidade de um técnica de extracção à remoção de contaminantes de solos (Bretti, 2000). Para as três experiências adoptou-se o esquema experimental referido no capítulo 3 que foi optimizado após a realização da experiência-teste (ver de igual modo o capítulo 3 para descrição dos aparelhos e materiais usados). Em seguida, é apresentado um resumo-esquemático do mesmo, de modo a tornar mais inteligíveis os resultados apresentados neste capítulo.

I - Procedimentos para a preparação das amostras para extracção

- 1) Pesar a atrazina.
- 2) Preparar a solução de Metanol ou Acetonitrilo, onde a atrazina vai ser dissolvida, para ser posteriormente impregnada na areia.
- 3) Pesar areia de diferentes granulometrias, de modo a simular uma matriz sólida.
- 4) Colocar num goblé de 80ml a areia pesada (não o preenchendo na totalidade).
- 5) Impregnar a areia com a solução preparada no ponto I-2 e deixar secar de um dia para o outro numa hotte.
- 6) Depois da areia impregnada ficar seca, proceder ao enchimento da célula de extracção com a mesma, tendo em atenção que não se deverá preencher totalmente a célula, deixando um espaço para permitir a fluidização e assim facilitar a transferência de massa[†];
- 7) Após realizado o ponto I-6, colocar a célula contendo a amostra dentro do extractor e isolar o sistema.

[†] Na literatura do sector, refere-se que as experiências são efectuadas normalmente criando um perfil laminar ao longo da célula, ao contrário do que foi efectuado neste trabalho, em que se tentou provocar a fluidização e assim facilitar a transferência de massa.

II - Procedimentos para a realização de extracções parcelares e para recolher e quantificar a atrazina recuperada em cada processo de “extracção parcelar” (cuja condições são referidas no capítulo 3)

- 1) Estabilizar o sistema em termos térmicos ($T = 40^{\circ}\text{C}$).
- 2) Estabelecer o nível de pressão pretendido no extractor ($P = 21,5 \text{ MPa}$), através de diversas passagens do CO_2 entre o êmbolo e o sistema de extracção.
- 3) Deixar o sistema estabilizado e totalmente vedado durante 2 horas, monitorizando continuamente a pressão e a temperatura.
- 4) Descarregar o fluido supercrítico e a atrazina dissolvida para o sistema de recolha.
- 5) Utilizar o solvente escolhido (Metanol ou Acetonitrilo) para remover a atrazina presente no interior do tubo do sistema de recolha.
- 6) Retirar a solução presente no balão de recolha, e determinar a sua concentração e conteúdo através da técnica analítica adoptada (HPLC).
- 7) Repetir o passo II (extracção parcelar) as vezes que forem necessárias até que a quantidade de atrazina extraída seja diminuta (atendendo aos resultados que vão sendo obtidos no passo II-6).

III - Procedimentos para quantificar a extracção obtida

- 1) Retirar a célula contendo a matriz sólida de areia.
- 2) Lavar a amostra de solo utilizando o solvente pretendido (Metanol ou Acetonitrilo).
- 3) Determinar a concentração e conteúdo da solução obtida no passo anterior, através da técnica analítica adoptada (HPLC).
- 4) Repetir os passos III-3 e III-4 as vezes que forem necessárias para extrair totalmente a atrazina existente na areia (atendendo aos resultados que vão sendo obtidos no passo III-3).
- 5) Finalizar a lavagem, colocando o que resta da amostra num goblé contendo o solvente pretendido (Metanol ou Acetonitrilo) e deixar em repouso de um dia para o outro.
- 6) Determinar a concentração e conteúdo da solução obtida no passo anterior, através da técnica analítica adoptada (HPLC).

De referir que para realizar o procedimento experimental acima descrito foram utilizadas soluções padrão com concentração superior às concentrações das soluções “mãe” utilizadas para a validação e implementação da técnica analítica. Isto foi devido ao desconhecimento da quantidade de atrazina que seria extraída (%), pelo que se utilizássemos as soluções “mãe”

anteriormente preparadas existiria a possibilidade de não se conseguir determinar a concentração das soluções obtidas no procedimento experimental, pois estas poderiam não se situar dentro da gama de concentrações da curva de calibração. As pesagens para a obtenção destas soluções e erros inerentes, assim como a massa de areia usada são apresentadas nas tabelas I.2. e I.3. do anexo I.

É importante ainda notar a diferença entre o que se designa neste trabalho por *recuperação* e o que se designa por *extracção*. *Recuperação* representa a quantidade de atrazina que, após ter sido impregnada na matriz sólida, se consegue recolher no sistema de recuperação em cada extracção parcelar. *Extracção*, por sua vez, representa a quantidade de atrazina que de facto, e após todos os processos parcelares realizados, foi extraída da matriz sólida presente na célula. Esta última é calculada pela diferença entre a quantidade de atrazina existente na areia no início do processo de ESC, e a quantidade de atrazina remanescente após as várias extracções parcelares.

Por fim, é de referir que em todo este capítulo sempre que se aponta um valor para a denominada *área média*, ele representa a média dos valores das áreas (coerentemente seleccionadas) dos picos dos cromatogramas de HPLC obtidos, relativas ao composto em análise.

5.2 – Resultados e Discussão de Resultados

Nesta secção são apresentados e discutidos os principais resultados experimentais de extracção supercrítica da atrazina com CO₂ (exceptuando a experiência-teste referida na secção anterior).

5.2.1 – Curvas de Calibração

Como referido anteriormente, foram utilizados dois solventes em todo o processo experimental, de modo a se poder efectuar uma comparação dos resultados obtidos com a utilização de cada um, o Metanol e o Acetonitrilo (para análise da sua influência no processo de impregnação da areia e consequentemente a sua influência na extracção).

Embora se apresentem e se tenham utilizado as curvas de calibração de ambos para obter os diversos resultados apresentados nesta secção, apenas foi efectuada a curva de calibração interna do aparelho de HPLC para o Metanol, uma vez que este solvente foi, de longe, o mais utilizado, e não se considerou haver necessidade de efectuar essa curva de calibração interna para o Acetonitrilo.

5.2.1.1 – Metanol

Na tabela 5.1 resumem-se os valores utilizados para obter as curvas de calibração para o HPLC quando se usa o Metanol como solvente. Estas curvas de calibração são representadas nas Figuras 5.1 e 5.2 (a curva de calibração interna efectuada pelo aparelho apresenta-se no Anexo J).

Tabela 5.1 – Concentrações de Metanol e respectivas áreas médias dos picos que produzem em cromatogramas de HPLC.

Área média	Concentração (mg/l)	Área média	Concentração (mg/l)
65,1365	0,108151	12227,44	64,89084
201,5214	0,432606	13555,32	75,70598
246,6592	1,081514	14976,69	86,52112
951,8340	5,40757	16532,24	97,33625
1877,650	10,81514	20378,48	108,1514
5707,560	23,79331	23409,87	129,7817
7277,950	32,44542	26106,3	151,412
8672,973	43,26056	29317,89	173,0422
9953,483	54,0757	34187,72	194,6725

5.2.1.1.1 – Discussão de Resultados

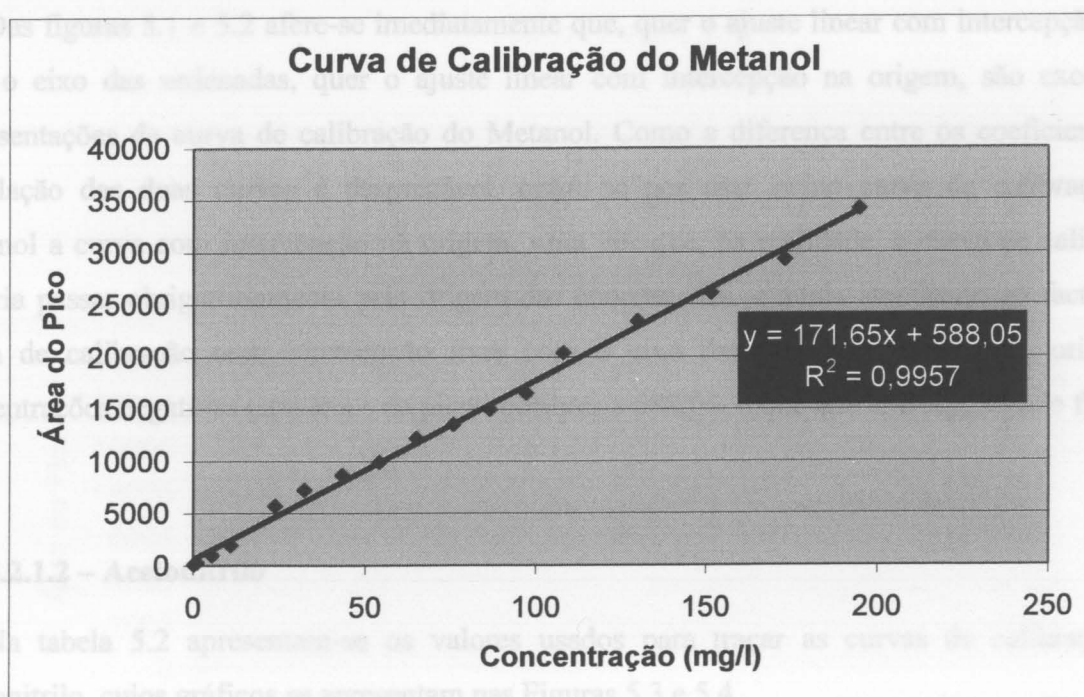
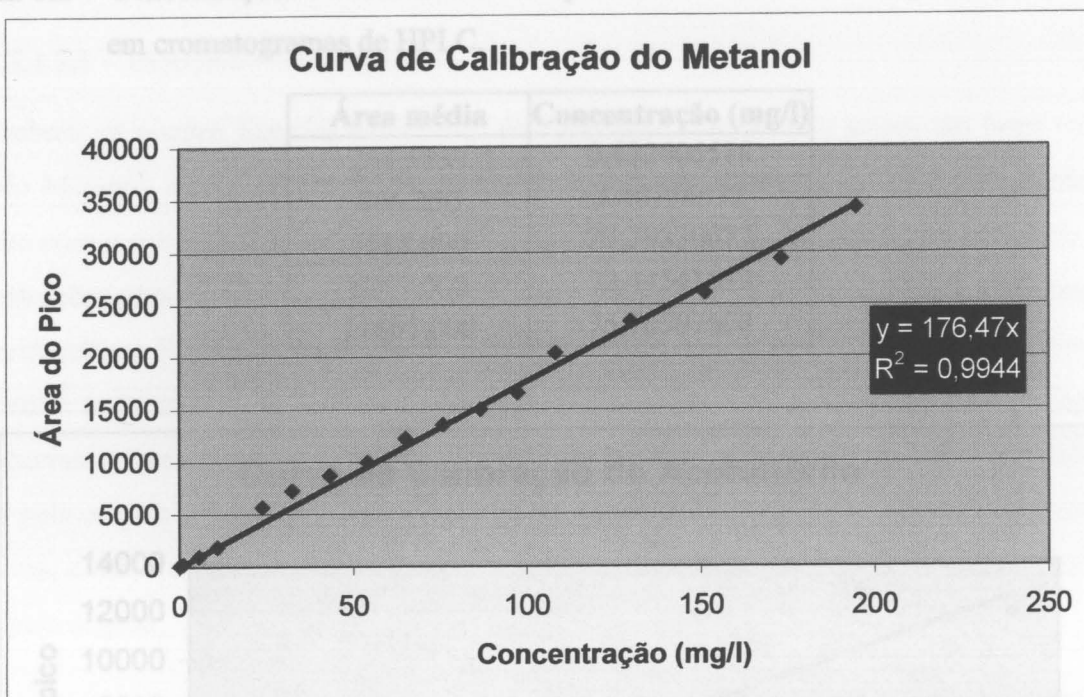


Figura 5.1 – Curva de calibração do metanol (intercepção com o eixo das ordenadas livre).

Tabela 5.2 – Concentrações de acetonitrilo e respectivas áreas médias dos picos que produzem

**Figura 5.2** – Curva de calibração do metanol (intercepção com o eixo das ordenadas nulo).

5.2.1.1.1 – Discussão de Resultados

Das figuras 5.1 e 5.2 afere-se imediatamente que, quer o ajuste linear com intercepção livre com o eixo das ordenadas, quer o ajuste linear com intercepção na origem, são excelentes representações da curva de calibração do Metanol. Como a diferença entre os coeficientes de correlação das duas curvas é desprezável, optou-se por usar como curva de calibração do Metanol a curva com intercepção na origem, uma vez que, na realidade, a curva de calibração deveria passar obrigatoriamente pela origem das coordenadas, e ainda atendendo ao facto de a curva de calibração com intercepção livre com o eixo das ordenadas poder dar origem a concentrações negativas para áreas de pico inferiores a 588,05, o que não tem significado físico.

5.2.1.2 – Acetonitrilo

Na tabela 5.2 apresentam-se os valores usados para traçar as curvas de calibração do Acetonitrilo, cujos gráficos se apresentam nas Figuras 5.3 e 5.4.

Figura 5.4 – Curva de calibração do acetonitrilo (intercepção com eixo das ordenadas nulo).

Tabela 5.2 – Concentrações de acetonitrilo e respectivas áreas médias dos picos que produzem em cromatogramas de HPLC.

Área média	Concentração (mg/l)
254,5533	0,432605578
806,250	5,40756972
5588,000	23,79330677
6757,000	32,44541832
11865,000	75,70597608

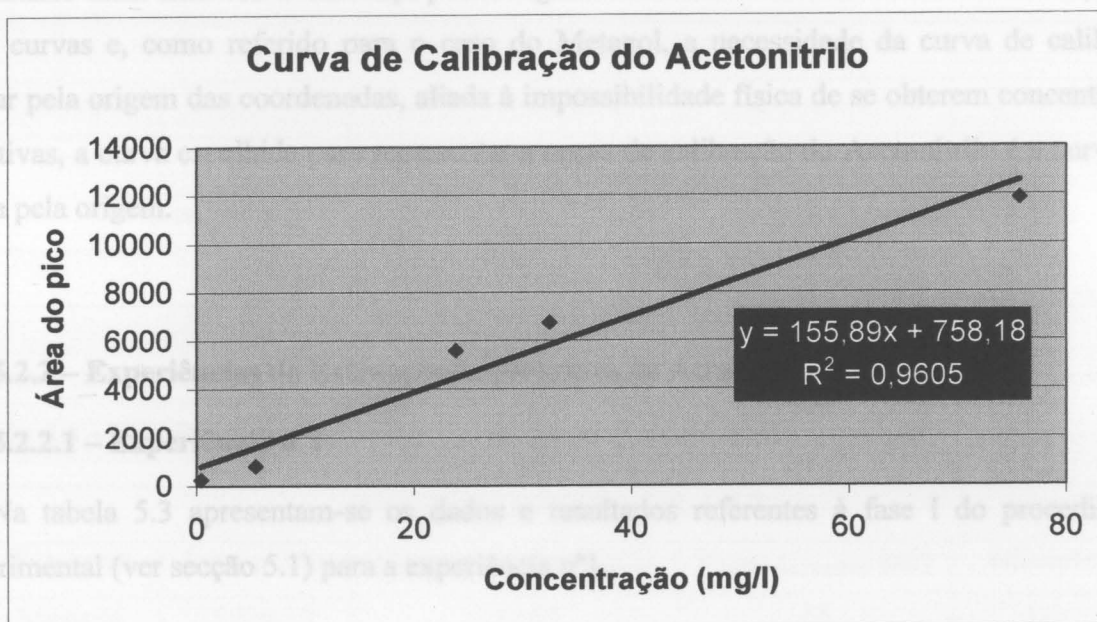


Figura 5.3 – Curva de calibração do acetonitrilo (intercepção com eixo das ordenadas livre).

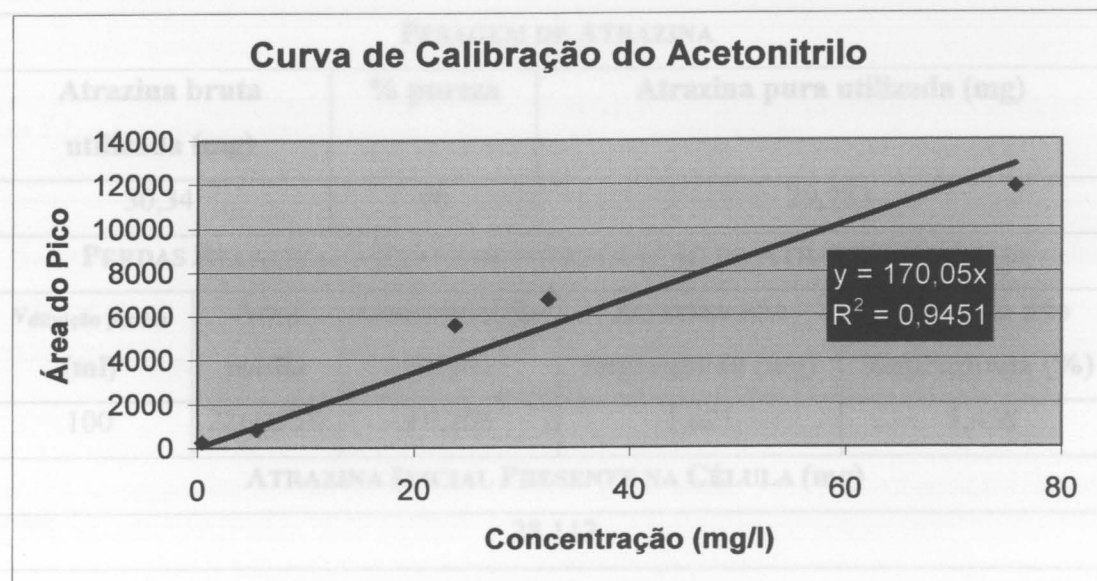


Figura 5.4 – Curva de calibração do acetonitrilo (intercepção com eixo das ordenadas nulo).

5.2.1.2.1 – Discussão de Resultados

Embora os ajustes lineares das curvas de calibração obtidas não sejam tão bons como no caso do Metanol, ambas as curvas podem-se considerar aceitáveis, uma vez que o ajuste linear foi feito com o mínimo exigível de 5 pontos - como já referido na secção 5.1. É de referir que as concentrações para as quais o Acetonitrilo foi utilizado como solvente são baixas, e como pode ser verificado na Figura 5.4, nesta gama de valores a recta ajusta bem os pontos experimentais. Atendendo mais uma vez à diferença pouco significativa entre os coeficientes de correlação das duas curvas e, como referido para o caso do Metanol, a necessidade da curva de calibração passar pela origem das coordenadas, aliada à impossibilidade física de se obterem concentrações negativas, a curva escolhida para representar a curva de calibração do Acetonitrilo é a curva que passa pela origem.

5.2.2 – Experiências de Extracção Supercrítica de Atrazina

5.2.2.1 – Experiência nº1

Na tabela 5.3 apresentam-se os dados e resultados referentes à fase I do procedimento experimental (ver secção 5.1) para a experiência nº1.

Tabela 5.3 – Dados e resultados do procedimento experimental inicial para a experiência n.º 1.

PESAGEM DE ATRAZINA				
Atrazina bruta utilizada (mg)		% pureza	Atrazina pura utilizada (mg)	
30,34		98	29,733	
PERDAS RELATIVAS À ETAPA DE IMPREGNAÇÃO DA ATRAZINA NA AREIA				
Vdiluição perdas (ml)	Área média	Concentração (mg/l)	Atrazina não impregnada (mg)	Atrazina não impregnada (%)
100	2860,220	16,208	1,621	5,458
ATRAZINA INICIAL PRESENTE NA CÉLULA (mg)				
28,112				

5. ENSAIOS DE EXTRACÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Nas tabelas 5.4 a 5.6 são apresentados os resultados referentes às diferentes extracções parcelares realizadas nesta experiência (no que concerne à quantidade de atrazina recuperada em cada extracção parcelar), sendo representados nas figuras 5.5 e 5.6 os gráficos da recuperação da atrazina obtida em cada extracção parcelar, em termos de massa e em termos percentuais, respectivamente.

Tabela 5.4 – Resultados da *extracção parcelar 1* da 1ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 1				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	17404,31	98,625	25	1:2
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
4,931			17,541	

Tabela 5.5 – Resultados da *extracção parcelar 2* da 1ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 2				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	15926,15	90,248	25	1:3
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
6,769			24,077	

Tabela 5.6 – Resultados da *extracção parcelar 3* da 1ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 3*				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	6483,374	36,739	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
0,918			3,267	

* O êmbolo de compressão avariou durante esta experiência (ver secção 5.2.2.1.1 – Observações experimentais relevantes).



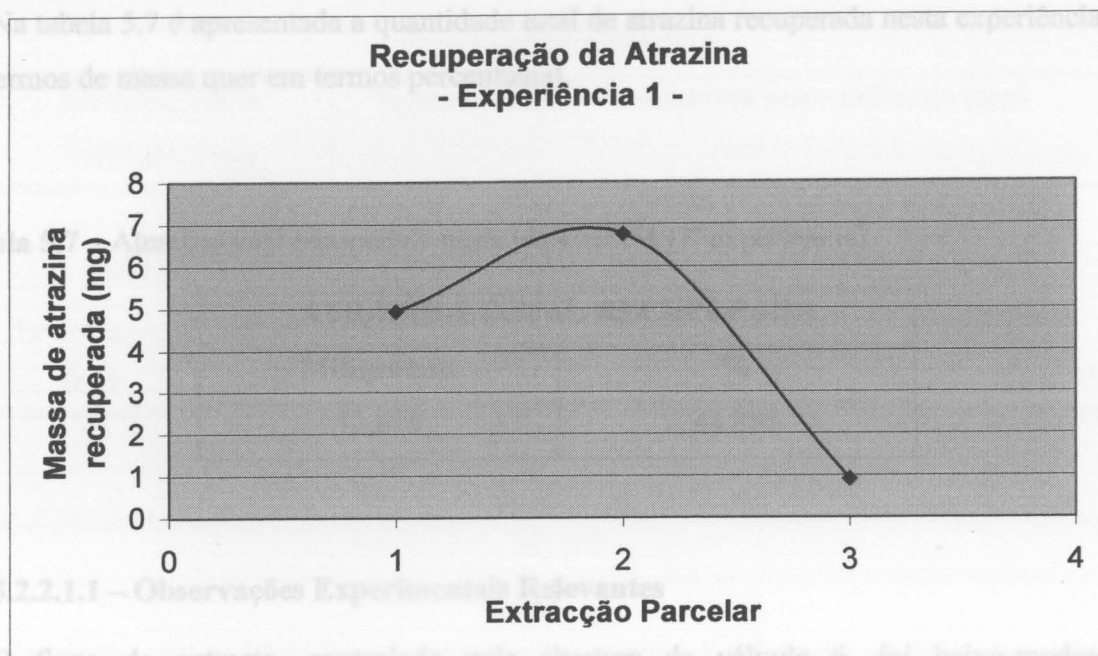


Figura 5.5 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de *extração parcelar* da 1ª experiência.

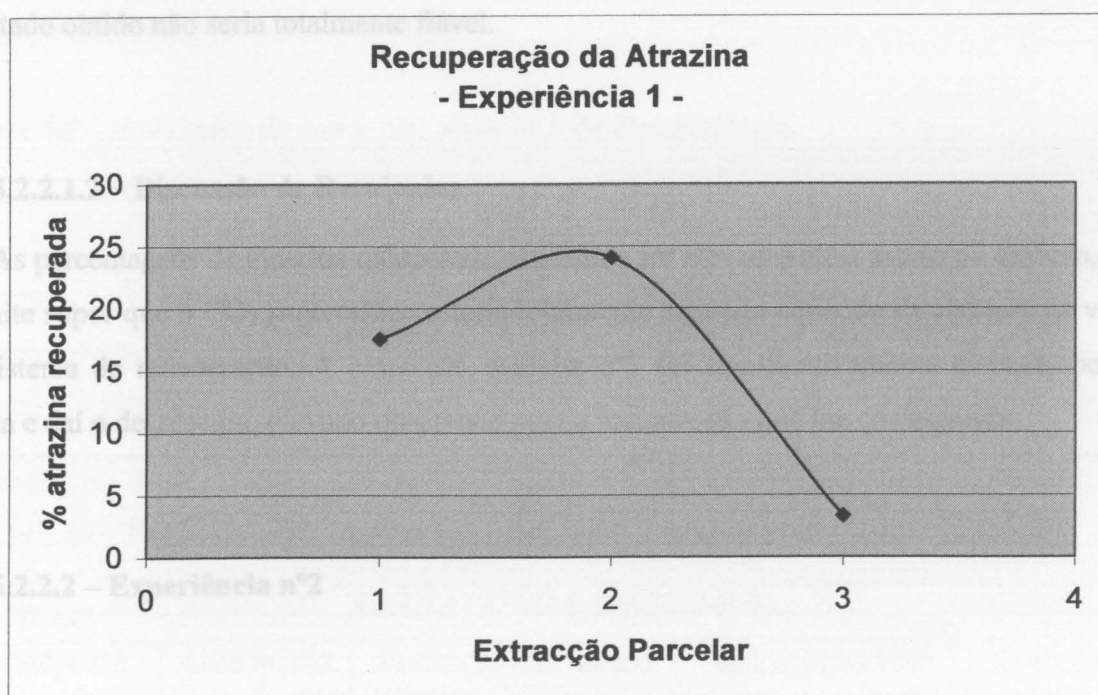


Figura 5.6 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de *extração parcelar* da 1ª experiência.

Na tabela 5.7 é apresentada a quantidade total de atrazina recuperada nesta experiência (quer em termos de massa quer em termos percentuais).

Tabela 5.7 – Atrazina total recuperada nesta experiência (1ª experiência).

ATRAZINA TOTAL RECUPERADA	
Miligramas	%
12,618	44,885

5.2.2.1.1 – Observações Experimentais Relevantes

O fluxo de extracto, controlado pela abertura da válvula 6, foi baixo-moderado e cuidadosamente controlado.

O êmbolo de compressão (ver figura 3.3) avariou durante a realização da terceira extracção parcelar, quando estava apenas decorrido 1h30min de estabilização. Por esta razão, decidiu-se não efectuar a lavagem final da areia (para determinar o total de atrazina extraído) uma vez que o resultado obtido não seria totalmente fiável.

5.2.2.1.2 – Discussão de Resultados

As percentagens de atrazina recuperada estavam a ser elevadas até à avaria do êmbolo, o que permite supor que o CO₂ supercrítico estaria totalmente saturado aquando da abertura da válvula do sistema de recuperação. A extracção parcelar nº3 foi significativamente afectada por esta avaria e daí o decréscimo elevado observado para a recuperação que lhe corresponde.

5.2.2.2 – Experiência nº2

Na tabela 5.8 apresentam-se os dados e resultados referentes ao procedimento experimental da fase I (ver sector 5.1) da experiência nº2.

Tabela 5.8 – Dados e resultados do procedimento experimental inicial da 2ª experiência.

PESAGEM DE ATRAZINA				
Atrazina bruta utilizada (mg)		% pureza	Atrazina pura utilizada (mg)	
33,6		98	32,928	
PERDAS RELATIVAS À ETAPA DE IMPREGNAÇÃO DA ATRAZINA NA AREIA				
Vdiluição perdas (ml)	Área média	Concentração (mg/l)	Atrazina não impregnada (mg)	Atrazina não impregnada (%)
50	2618,068	14,836	0,742	2,253
ATRAZINA INICIAL PRESENTE NA CÉLULA (mg)				
32,186				

Nas tabelas 5.9 a 5.14 são apresentados os resultados referentes às diferentes extracções parcelares realizadas nesta experiência (no que concerne à quantidade de atrazina recuperada em cada extracção parcelar), sendo representados nas figuras 5.7 a 5.10 os gráficos da recuperação da atrazina obtida em cada extracção parcelar, em termos de massa e em termos percentuais, respectivamente - nas figuras 5.9 e 5.10 são ainda destacados os pontos obtidos utilizando diferentes solventes.

Tabela 5.9 – Resultados da *extracção parcelar 1* da 2ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 1				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	6411,09	36,330	50	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
1,816			5,644	

Tabela 5.10 – Resultados da *extracção parcelar 2* da 2ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 2				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	11496,68	65,148	25	1:2
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
3,257			10,120	

Tabela 5.11 – Resultados da *extracção parcelar 3* da 2ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 3				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	17588,60	99,669	27	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
2,691			8,361	

Tabela 5.12 – Resultados da *extracção parcelar 4* da 2ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 4				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	7780,466	44,089	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
1,102			3,425	

Tabela 5.13 – Resultados da *extracção parcelar 5* da 2ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 5				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	7780,466	44,089	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
0,638			1,984	

Tabela 5.14 – Resultados da *extracção parcelar 6* da 2ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 6				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	1938,000	11,397	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
0,285			0,885	

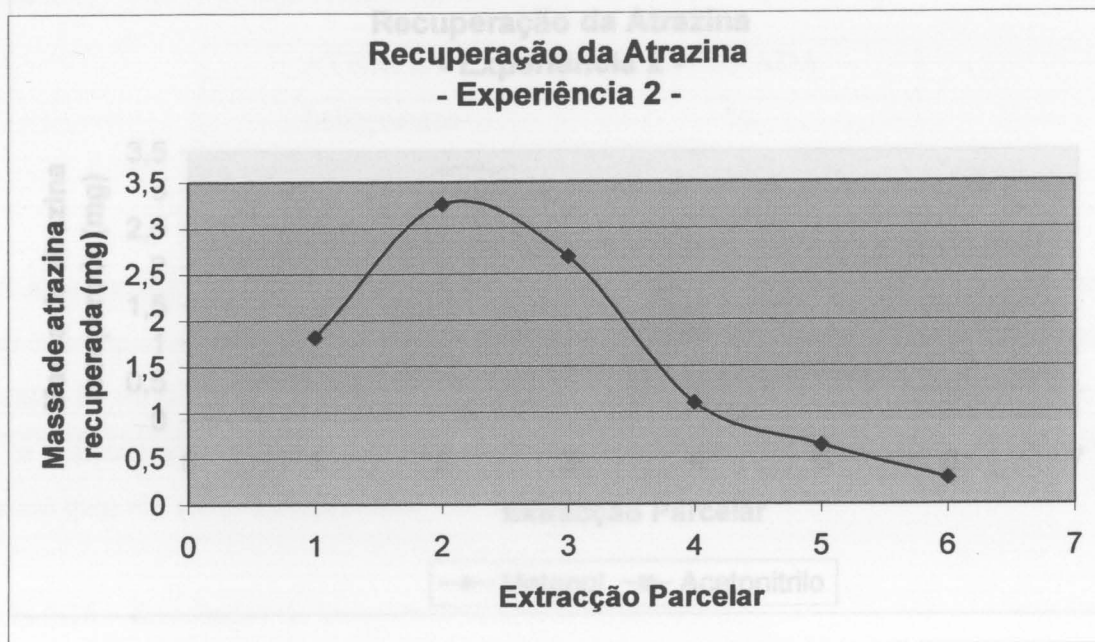


Figura 5.7 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de *extração parcelar* da 2ª experiência.

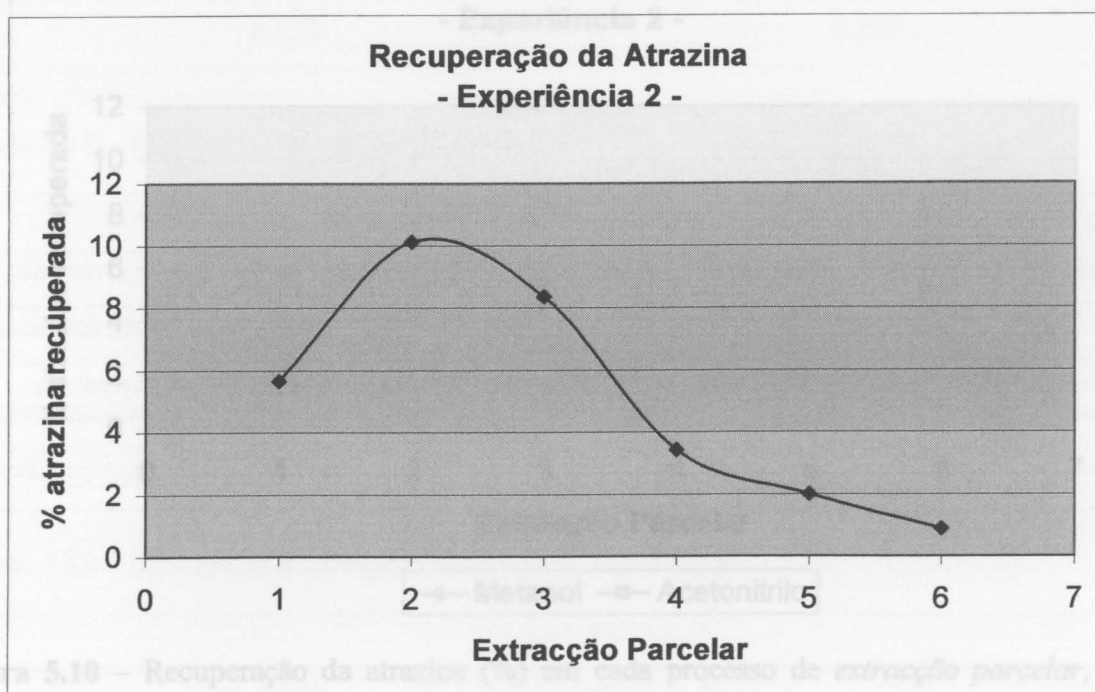


Figura 5.8 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de *extração parcelar* da 2ª experiência.

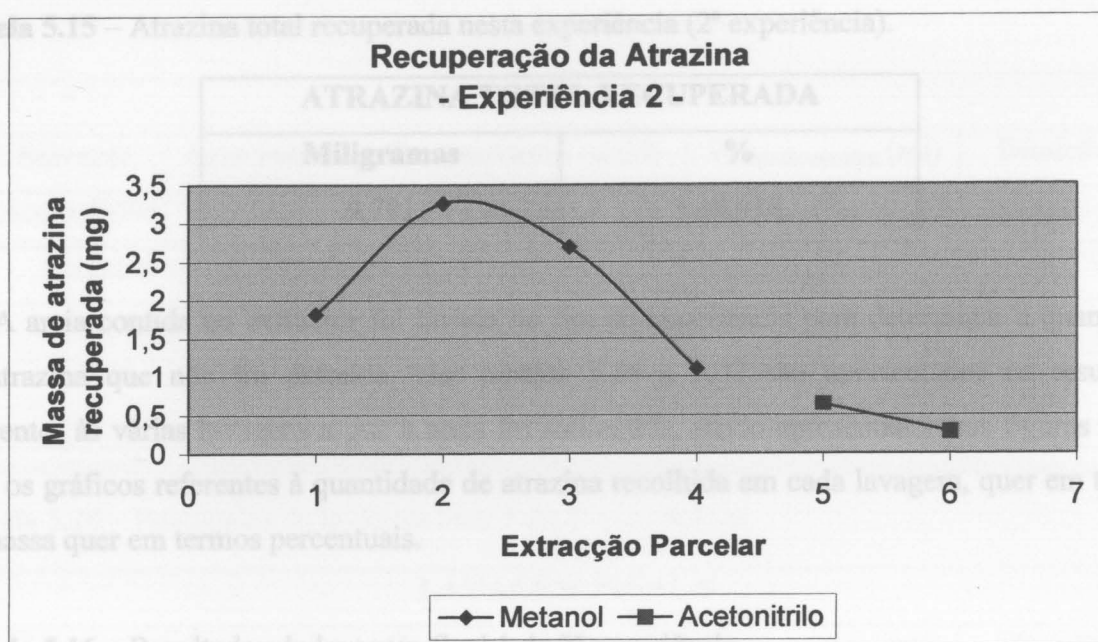


Figura 5.9 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de *extração parcelar*, sendo destacados em cada ponto o tipo de solvente utilizado da 2ª experiência.

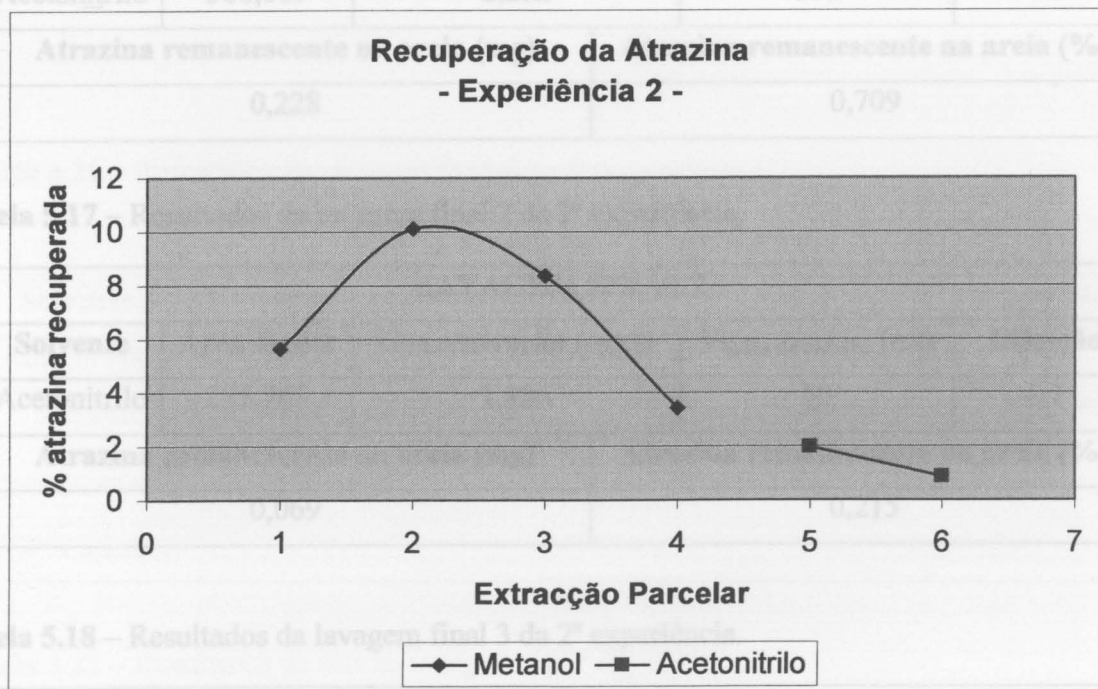


Figura 5.10 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de *extração parcelar*, sendo destacados em cada ponto o tipo de solvente utilizado da 2ª experiência.

Na tabela 5.15 é apresentada a quantidade total de atrazina recuperada nesta experiência (quer em termos de massa quer em termos percentuais).

Tabela 5.15 – Atrazina total recuperada nesta experiência (2ª experiência).

ATRAZINA TOTAL RECUPERADA	
Miligramas	%
9,791	30,418

A areia contida no extractor foi lavada no fim da experiência para determinar a quantidade de atrazina que não foi extraída. Nas tabelas 5.16 a 5.22 são apresentados os resultados referentes às várias lavagens a que a areia foi submetida, sendo apresentados nas figuras 5.11 e 5.12 os gráficos referentes à quantidade de atrazina recolhida em cada lavagem, quer em termos de massa quer em termos percentuais.

Tabela 5.16 – Resultados da lavagem final 1 da 2ª experiência.

LAVAGEM FINAL 1				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	388,069	2,282	100	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,228		0,709		

Tabela 5.17 – Resultados da lavagem final 2 da 2ª experiência.

LAVAGEM FINAL 2				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	235,765	1,386	50	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,069		0,215		

Tabela 5.18 – Resultados da lavagem final 3 da 2ª experiência.

LAVAGEM FINAL 3				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	77,981	0,459	25	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,011		0,036		

Tabela 5.19 – Resultados da lavagem final 4 da 2ª experiência.

LAVAGEM FINAL 4				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	93,897	0,552	25	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,014		0,043		

Tabela 5.20 – Resultados da lavagem final 5 da 2ª experiência.

LAVAGEM FINAL 5				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	119,472	0,703	25	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,018		0,055		

Tabela 5.21 – Resultados da lavagem final 6 da 2ª experiência.

LAVAGEM FINAL 6				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	44,319	0,261	25	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,007		0,020		

Tabela 5.22 – Resultados da última lavagem da 2ª experiência.

ÚLTIMA LAVAGEM				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Acetonitrilo	104,585	0,615	50	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,031		0,096		

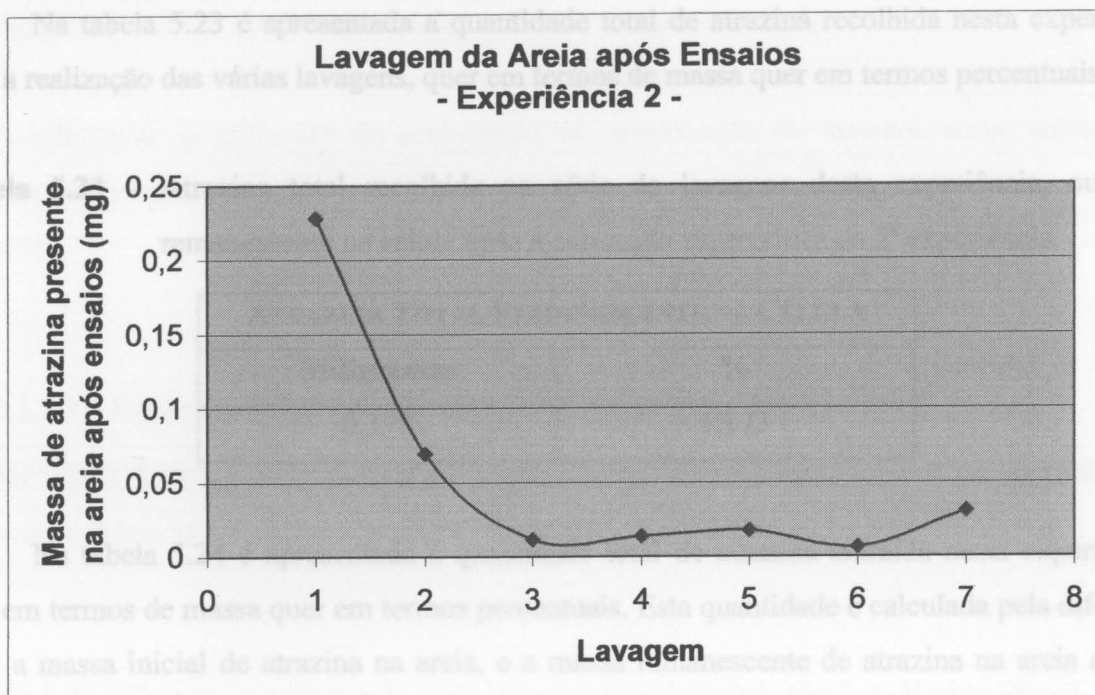


Figura 5.11 – Quantidade de atrazina (miligramas) recolhida em cada lavagem final da 2ª experiência.

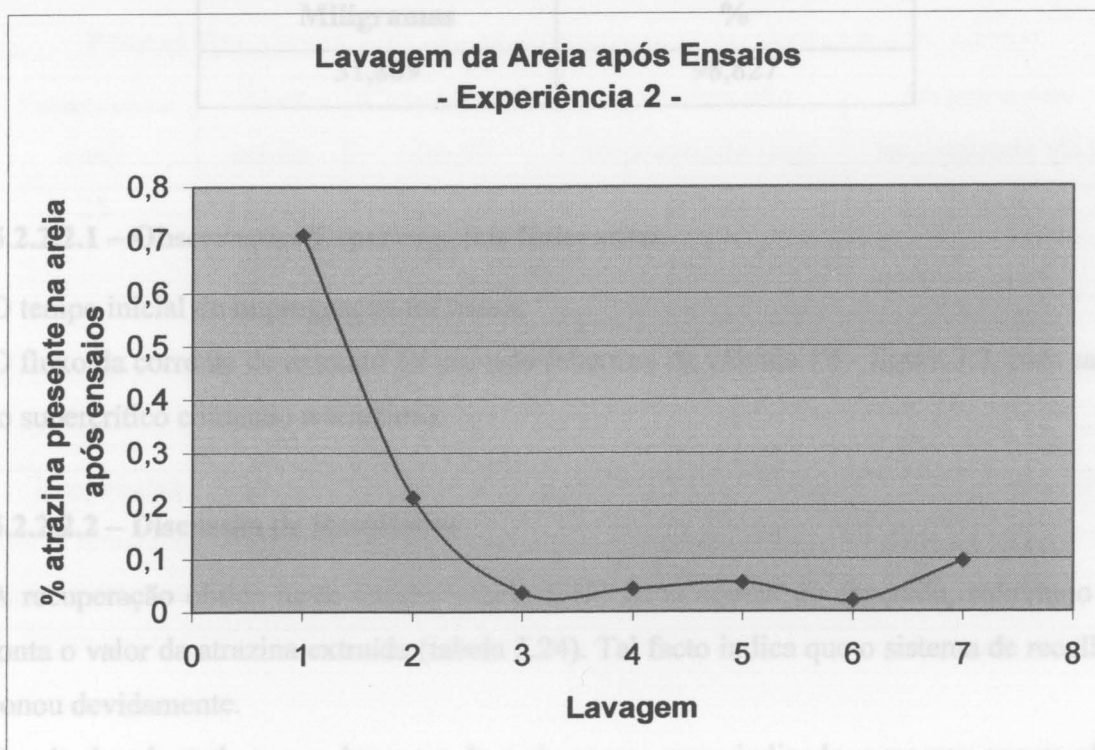


Figura 5.12 – Quantidade de atrazina (%) recolhida em cada lavagem final da 2ª experiência.

Na tabela 5.23 é apresentada a quantidade total de atrazina recolhida nesta experiência após a realização das várias lavagens, quer em termos de massa quer em termos percentuais.

Tabela 5.23 – Atrazina total recolhida na série de lavagens desta experiência, ou seja, remanescente na célula após a extracção supercrítica da 2ª experiência.

ATRAZINA TOTAL REMANESCENTE NA CÉLULA	
Miligramas	%
0,378	1,173

Na tabela 5.24 é apresentada a quantidade total de atrazina extraída nesta experiência, quer em termos de massa quer em termos percentuais. Esta quantidade é calculada pela diferença entre a massa inicial de atrazina na areia, e a massa remanescente de atrazina na areia após o ensaio de extracção.

Tabela 5.24 – Atrazina total extraída nesta experiência (2ª experiência).

ATRAZINA TOTAL EXTRAÍDA	
Miligramas	%
31,809	98,827

5.2.2.2.1 – Observações Experimentais Relevantes

O tempo inicial de impregnação foi baixo.

O fluxo da corrente de extracto foi elevado (abertura da válvula V6 - figura 3.3, para saída do fluído supercrítico contendo a atrazina).

5.2.2.2.2 – Discussão de Resultados

A recuperação obtida neste ensaio (tabela 5.15) ficou aquém do esperado, sobretudo tendo em conta o valor da atrazina extraída (tabela 5.24). Tal facto indica que o sistema de recolha não funcionou devidamente.

O método adoptado para a lavagem da areia parece ser o indicado, uma vez que se observa claramente na figura 5.12 a diminuição da atrazina recolhida de lavagem para lavagem

(apresentando valores muito baixos após a última lavagem, na ordem de 0,01% de atrazina na areia).

A influência da utilização do acetonitrilo em substituição do metanol, como solvente da atrazina recuperada, parece ser nula, uma vez que a curva de recuperação decresce de uma forma “normal”.

5.2.2.3 – Experiência nº3

Na tabela 5.25 apresentam-se os dados e resultados referentes à fase I do procedimento experimental (ver secção 5.1) para a experiência nº3.

Tabela 5.25 – Dados e resultados do procedimento experimental inicial da 3ª experiência.

PESAGEM DE ATRAZINA				
Atrazina bruta utilizada (mg)		% pureza	Atrazina pura utilizada (mg)	
35,27		98	34,565	
PERDAS RELATIVAS À ETAPA DE IMPREGNAÇÃO DA ATRAZINA NA AREIA				
Vdiluição perdas (ml)	Área média	Concentração (mg/l)	Atrazina não impregnada (mg)	Atrazina não impregnada (%)
25	6966,5	40,967	1,024	3,053
ATRAZINA INICIAL PRESENTE NA CÉLULA (mg)				
33,540				

Nas tabelas 5.26 a 5.31 são apresentados os resultados referentes às diferentes extracções parcelares realizadas nesta experiência (no que concerne à quantidade de atrazina recuperada em cada extracção parcelar), sendo representados nas figuras 5.13 e 5.14 os gráficos da recuperação da atrazina obtida em cada extracção parcelar, em termos de massa e em termos percentuais, respectivamente.

Tabela 5.26 – Resultados da *extracção parcelar 1* da 3ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 1				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	13196,33	74,779	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
1,869			5,574	

Tabela 5.27 – Resultados da *extracção parcelar 2* da 3ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 2				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	22425,00	127,075	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
3,177			9,472	

Tabela 5.28 – Resultados da *extracção parcelar 3* da 3ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 3				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	17475,33	99,027	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
2,476			7,381	

Tabela 5.29 – Resultados da *extracção parcelar 4* da 3ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 4				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	27349,99	154,984	22	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
3,410			10,166	

Tabela 5.30 – Resultados da *extracção parcelar 5* da 3ª experiência.

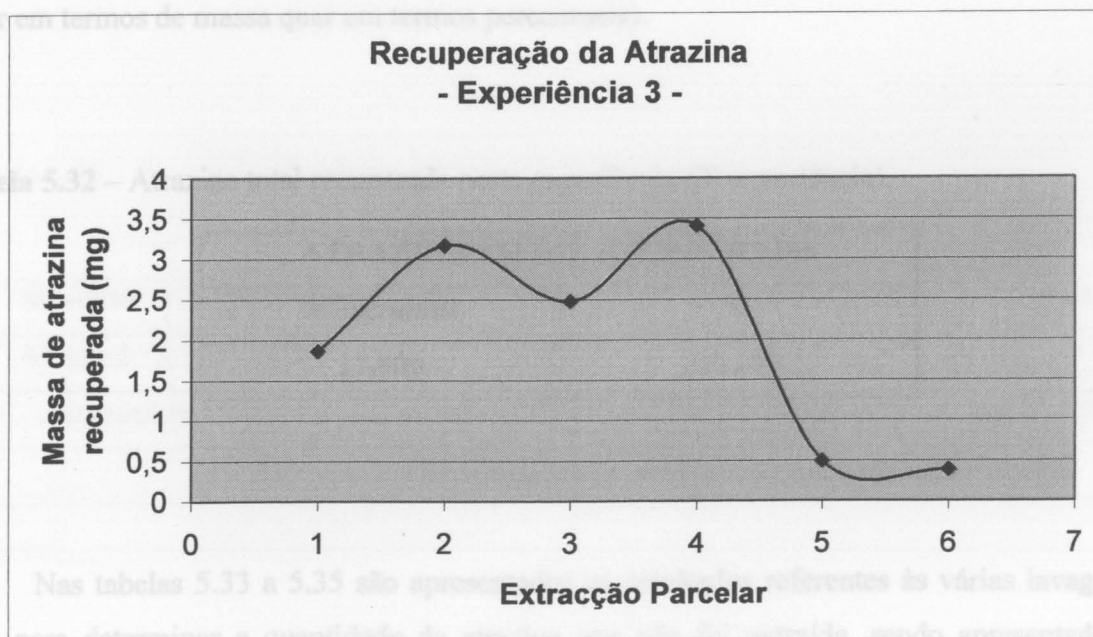
EXTRACÇÃO PARCELAR 5				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	3473,190	19,681	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
0,492			1,467	

Tabela 5.31 – Resultados da *extracção parcelar 6* da 3ª experiência.

EXTRACÇÃO PARCELAR 6				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	2697,000	15,283	25	1:1
Atrazina recuperada (mg)			Atrazina recuperada (%)	
0,382			1,139	

Na tabela 5.32 é apresentada a quantidade total de atrazina recuperada nesta experiência

(quer em termos de massa quer em termos percentuais).

**Figura 5.13** – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de *extracção parcelar* da 3ª experiência.

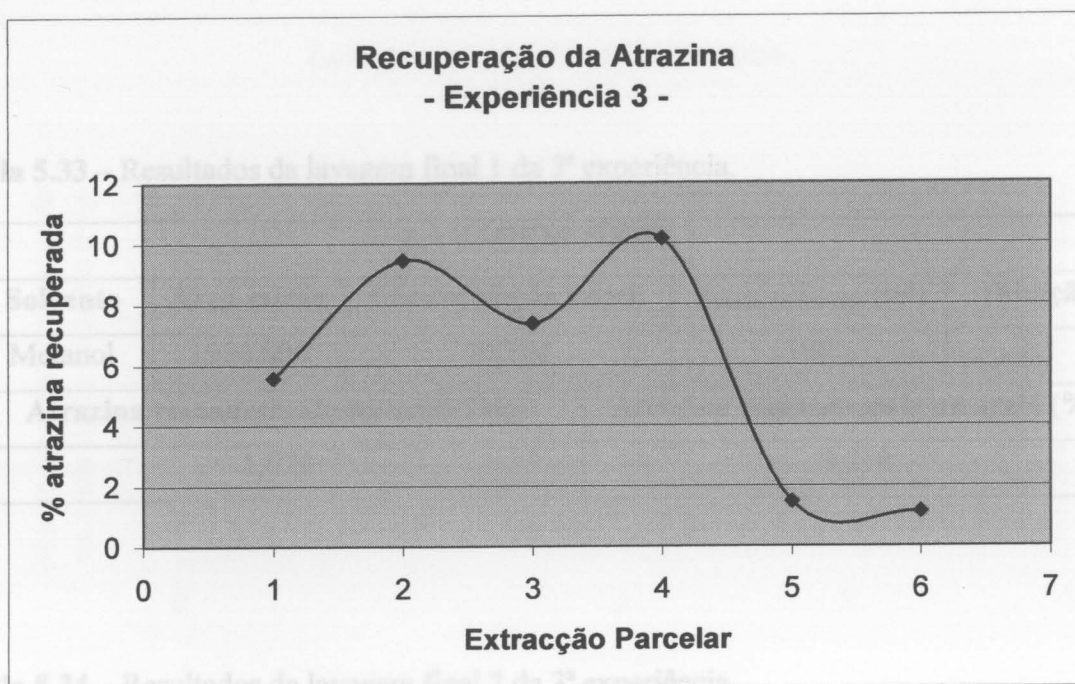


Figura 5.14 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de *extração parcelar* da 3ª experiência.

Na tabela 5.32 é apresentada a quantidade total de atrazina recuperada nesta experiência (quer em termos de massa quer em termos percentuais).

Tabela 5.32 – Atrazina total recuperada nesta experiência (3ª experiência).

ATRAZINA TOTAL RECUPERADA			
Solvente	Área	Miligramas	%
Metanol	305,005	11,806	35,199
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)	
0,215		0,641	

Nas tabelas 5.33 a 5.35 são apresentados os resultados referentes às várias lavagens da areia para determinar a quantidade de atrazina que não foi extraída, sendo apresentados nas figuras 5.15 e 5.16 os gráficos referentes à quantidade de atrazina recolhida em cada lavagem, quer em termos de massa quer em termos percentuais.

Tabela 5.33 – Resultados da lavagem final 1 da 3ª experiência.

LAVAGEM FINAL 1				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	1904,800	10,794	100	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
1,079		3,218		

Tabela 5.34 – Resultados da lavagem final 2 da 3ª experiência.

LAVAGEM FINAL 2				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	104,257	0,591	50	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,030		0,088		

Tabela 5.35 – Resultados da última lavagem da 3ª experiência.

ÚLTIMA LAVAGEM				
Solvente	Área média	Concentração (mg/l)	V_{balão de recolha} (ml)	Diluição
Metanol	365,605	2,150	100	1:1
Atrazina remanescente na areia (mg)		Atrazina remanescente na areia (%)		
0,215		0,641		

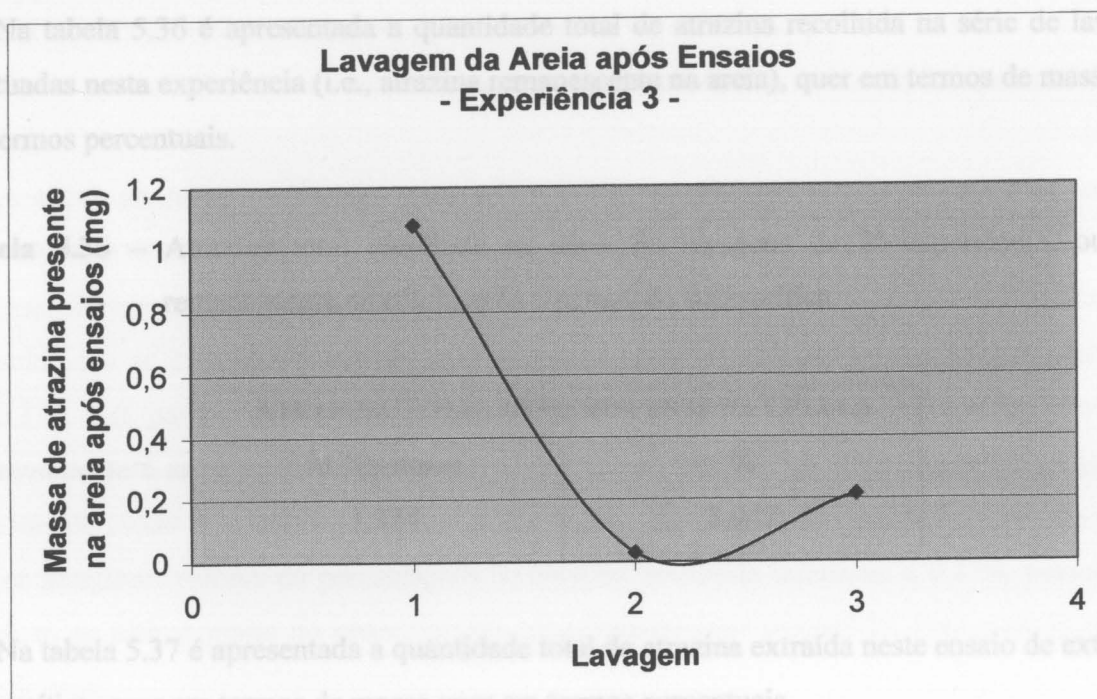


Figura 5.15 – Quantidade de atrazina (miligramas) recolhida em cada lavagem final da 3ª experiência.

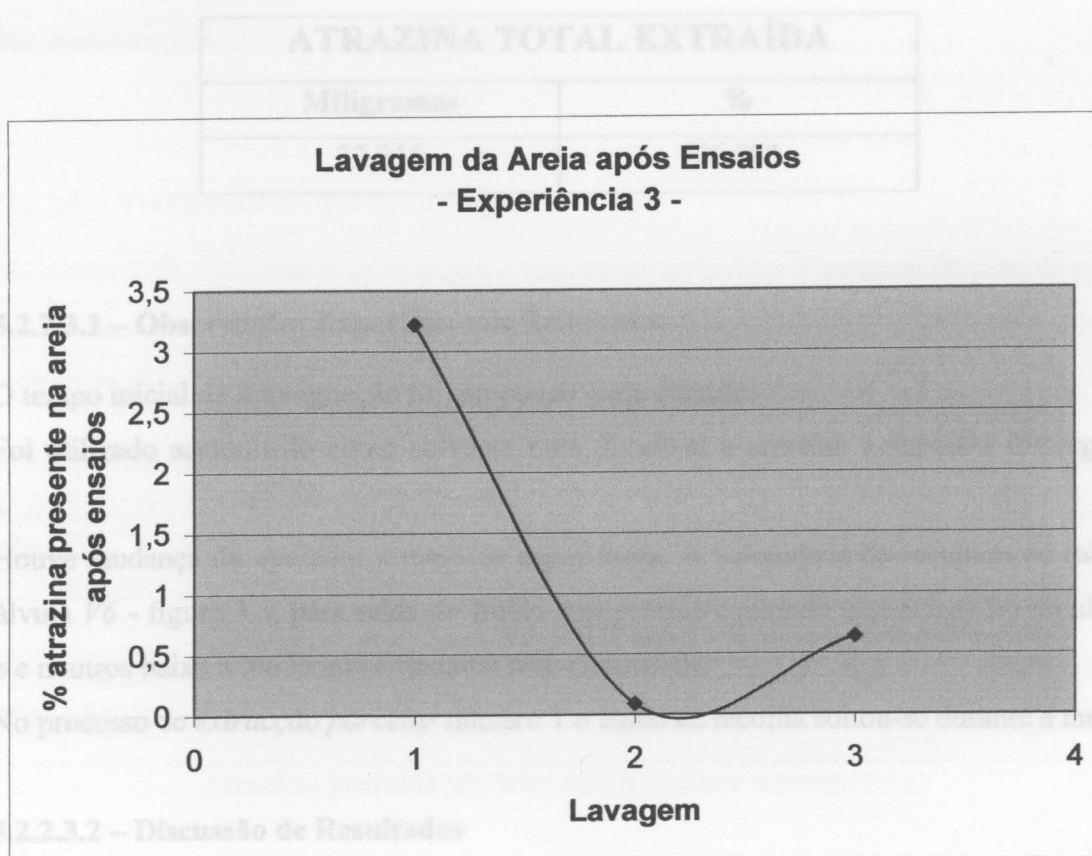


Figura 5.16 – Quantidade de atrazina (%) recolhida em cada lavagem final da 3ª experiência.

Na tabela 5.36 é apresentada a quantidade total de atrazina recolhida na série de lavagens efectuadas nesta experiência (i.e., atrazina remanescente na areia), quer em termos de massa quer em termos percentuais.

Tabela 5.36 – Atrazina total recolhida na série de lavagens da 3ª experiência, ou seja, remanescente na célula após a extracção supercrítica.

ATRAZINA TOTAL REMANESCENTE NA CÉLULA	
Miligramas	%
1,324	3,947

Na tabela 5.37 é apresentada a quantidade total de atrazina extraída neste ensaio de extracção supercrítica, quer em termos de massa quer em termos percentuais.

Tabela 5.37 – Atrazina total extraída nesta experiência (3ª experiência).

ATRAZINA TOTAL EXTRAÍDA	
Miligramas	%
32,216	96,053

5.2.2.3.1 – Observações Experimentais Relevantes

O tempo inicial de impregnação foi um pouco mais elevado.

Foi utilizado acetonitrilo como solvente para dissolver a atrazina e depois a impregnar na areia.

Houve mudança de operador a meio da experiência. A velocidade de recuperação (abertura da válvula V6 - figura 3.3, para saída do fluido supercrítico contendo a atrazina) foi rápida nuns casos e noutros baixa a moderada e bastante bem controlada.

No processo de *extracção parcelar* número 1 o balão de recolha soltou-se durante a mesma.

5.2.2.3.2 – Discussão de Resultados

A recuperação obtida nesta experiência (tabela 5.24) ficou aquém do esperado, sobretudo tendo em conta o valor da atrazina extraída (tabela 5.37). Tal facto indica que o sistema de

recolha não funcionou devidamente, pois o facto de na extracção parcelar número 1 o balão de recolha se ter soltado, não é suficiente para justificar este valor baixo na recuperação total da atrazina.

A curva de recuperação não apresenta a forma esperada (como na experiência anterior), havendo uma diminuição do valor da recuperação na terceira extracção parcelar, seguida de um aumento do mesmo na quarta extracção parcelar. Tal deve ter sido originado pela mudança de operador que se efectuou entretanto e pela mudança de velocidade de recuperação (ver sector 5.2.2.3.1) que passou de rápida a baixa-moderada e de pouco a bastante bem controlada. Relativamente à serie de lavagens da areia, adoptou-se um método diferente do da experiência anterior, de modo a se optimizar o tempo da mesma, nomeadamente, a partir do momento em que se atingiram valores de percentagem de atrazina recolhida inferiores a 0,1 %, passou-se de imediato ao último passo do procedimento experimental (ver secção 5.1). Este método mostrou ser eficiente.

A utilização do acetonitrilo em substituição do metanol, como solvente da atrazina para impregnação desta última na areia, não parece ter influência nos resultados. No entanto, só com uma análise comparativa, como a efectuada na secção 5.2.4, se pode concluir acerca deste factor, de uma maneira mais fiável.

5.2.2.4 – Verificação de Perdas e Fugas

Na tabela 5.38 apresentam-se os dados e resultados referentes à lavagem do tubo de purga de CO₂ (V8 da figura 3.3) para determinar se existem quantidades significativas de atrazina aí depositada, o que pode significar uma fonte de erro nos nossos resultados.

Tabela 5.38 – Resultados da determinação de perdas no tubo de saída para a purga.

PERDA NA PURGA			
Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
129,26	0,732	5	1:1
Atrazina presente no tubo de saída para a purga (mg)			
0,004			

Na tabela 5.39 apresentam-se os dados e resultados referentes à lavagem do tubo de recolha do extracto (B da figura 3.3) referentes à última extracção parcelar da última experiência, para determinar se existem quantidades significativas de atrazina aí depositadas, o que pode ser uma fonte de erro para os nossos resultados

Tabela 5.39 – Resultados da determinação de perdas no tubo recolha do extracto.

PERDA NO TUBO DE RECOLHA			
Área média	Concentração (mg/l)	V _{balão de recolha} (ml)	Diluição
2043,213	11,578	11	1:1
Atrazina presente no exterior do tubo de recuperação (mg)			
0,127			
Atrazina presente no exterior do tubo de recuperação (%)			
0,380			

5.2.2.4.1 – Discussão de Resultados

Relativamente às perdas verificadas no tubo de saída para a purga, estas são praticamente desprezáveis, pelo que se pode excluir este factor como fonte de perda.

Já no que respeita aos resultados obtidos para avaliação das perdas associadas à atrazina que fica agarrada no exterior do tubo de recolha, verifica-se que estes não são de todo desprezáveis, pois foi obtido o valor de 0,380 % no fim do último processo *extracção parcelar* da última experiência. Ora, se este valor for assumido, a título de exemplo, como valor típico associado a este tipo de perdas por processo de *extracção parcelar*, representará cerca de 2,28 % de perdas na recuperação da atrazina, por experiência.

5.2.2.5 – Análise Comparativa

5.2.2.5.1 – Curvas de Calibração

Na figura 5.17 comparam-se as curvas de calibração para o metanol e para o acetoneitrilo.

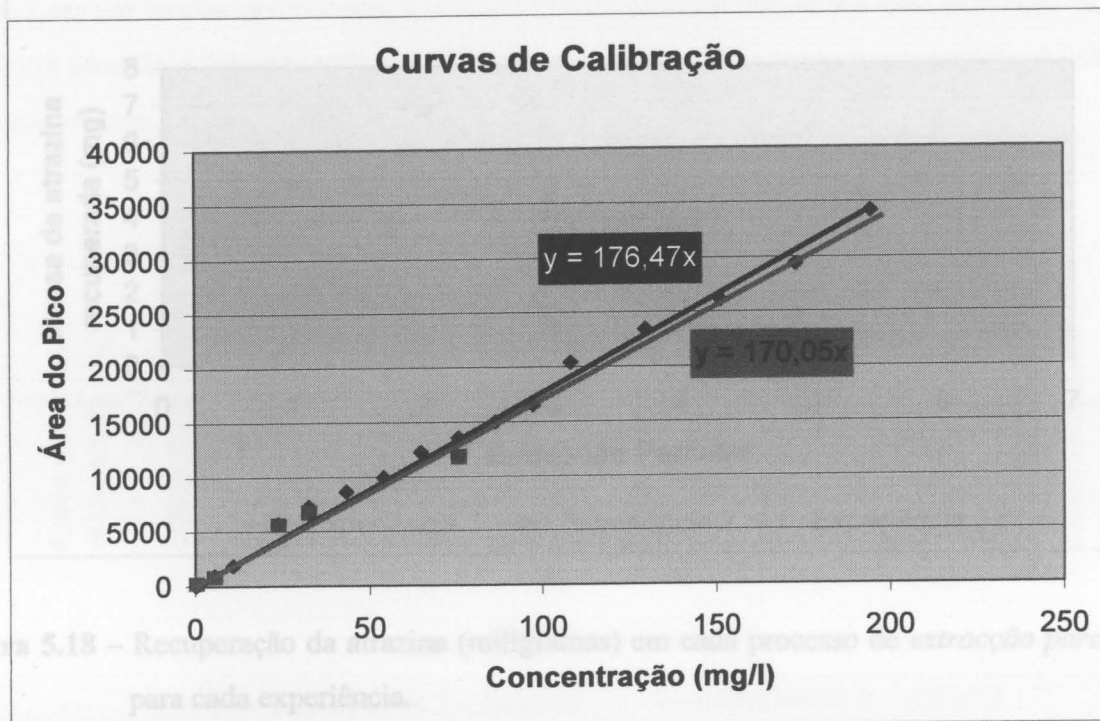


Figura 5.17 – Curvas de calibração do metanol e do acetonitrilo (intercepção com o eixo das ordenadas nulo).

5.2.2.5.1.1 – Discussão de Resultados

Atendendo ao facto da curva de calibração do metanol ter sido, por necessidade, mais precisa do que a do acetonitrilo (ver sector 5.2.1.2.1), é de realçar o facto de ambas praticamente coincidirem uma com a outra. Tal proximidade seria de esperar se a técnica analítica adoptada fosse a correcta, uma vez que a polaridade (factor determinante para a retenção dos compostos na coluna) dos dois solventes é muito semelhante (ver capítulo 4).

5.2.2.5.2 – Recuperação da Atrazina

Nas figuras 5.18 e 5.19 compara-se para os três ensaios de extracção, quer em termos de massa quer em termos percentuais, a recuperação da atrazina obtida em cada extracção parcelar.

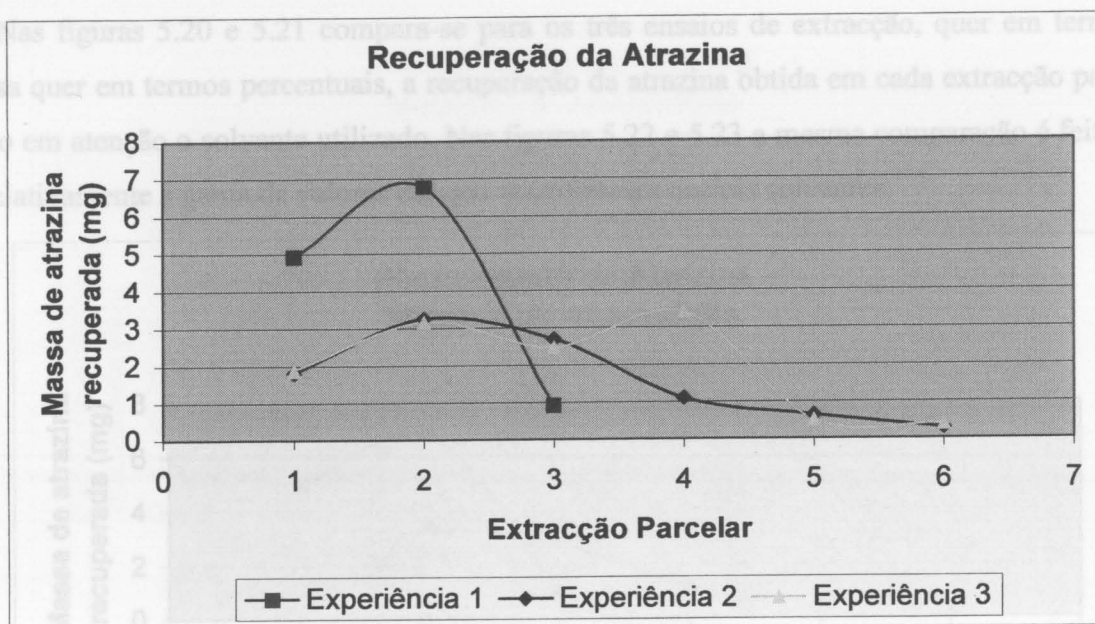


Figura 5.18 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de *extracção parcelar* e para cada experiência.

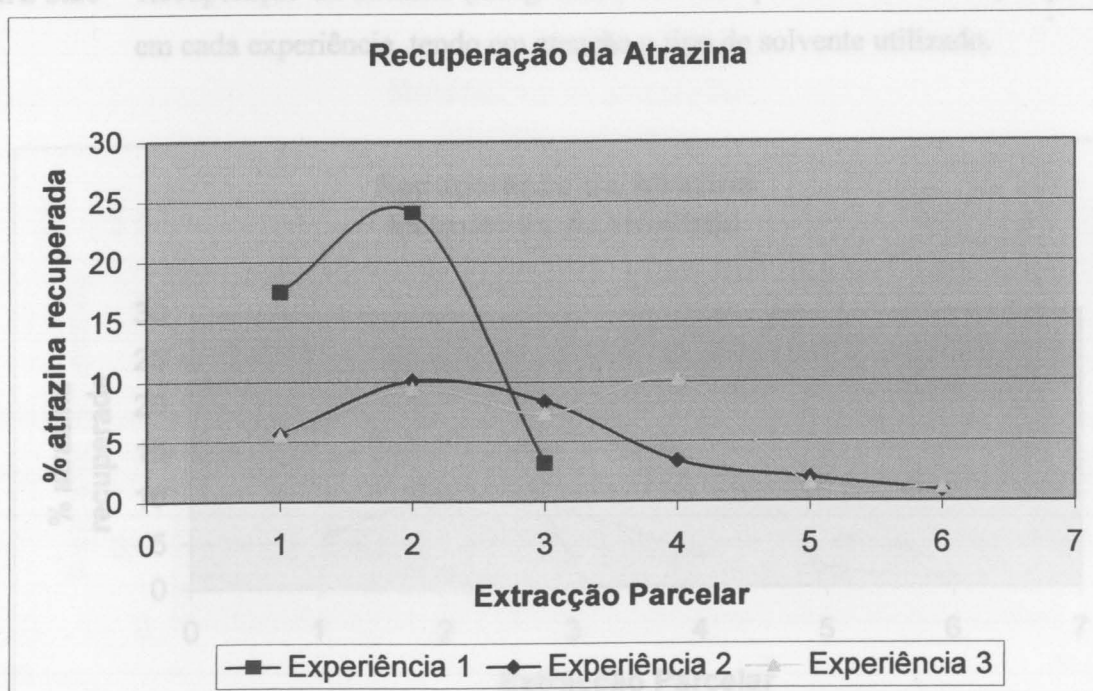


Figura 5.19 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de *extracção parcelar* e para cada experiência.

Nas figuras 5.20 e 5.21 compara-se para os três ensaios de extracção, quer em termos de massa quer em termos percentuais, a recuperação da atrazina obtida em cada extracção parcelar, tendo em atenção o solvente utilizado. Nas figuras 5.22 e 5.23 a mesma comparação é feita, mas só relativamente à gama de valores em que se utilizaram os dois solventes.

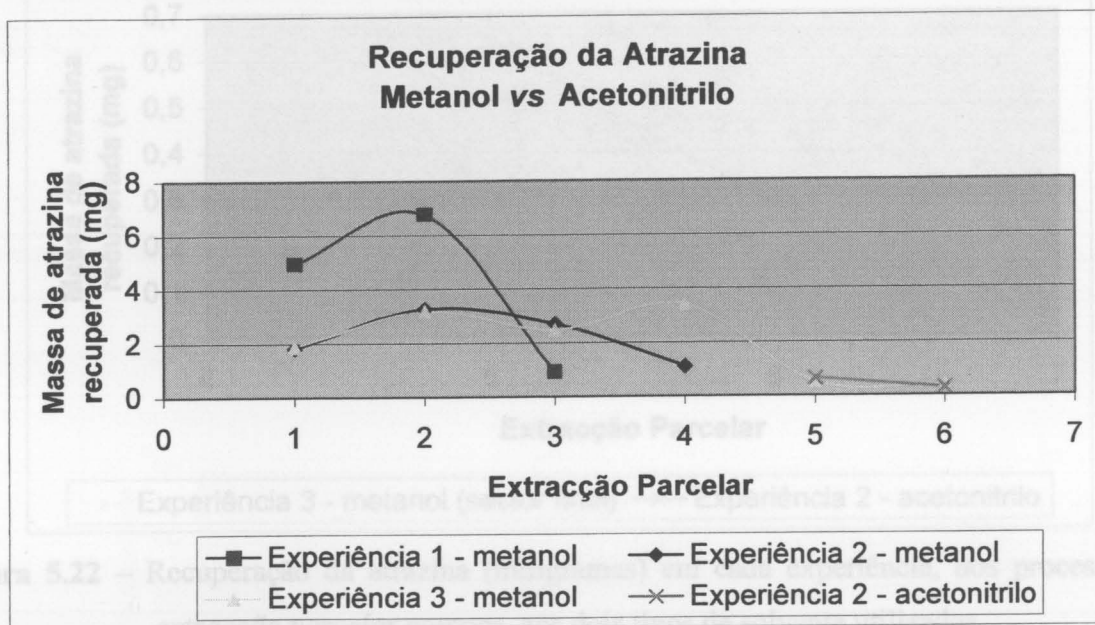


Figura 5.20 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada processo de *extracção parcelar* e em cada experiência, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.

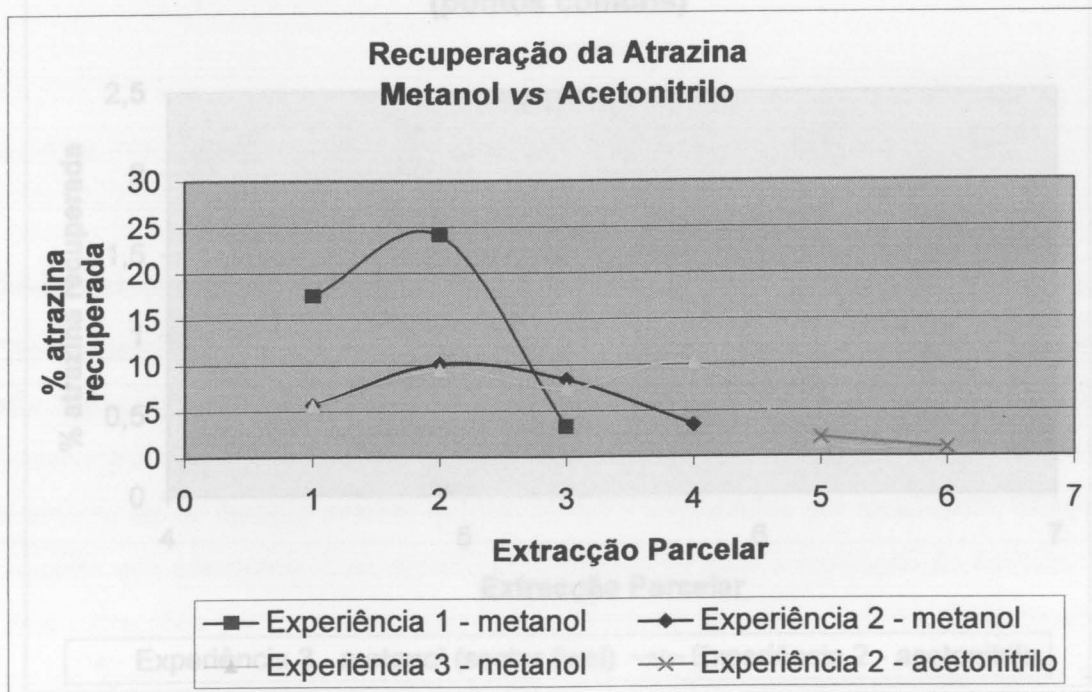


Figura 5.21 – Recuperação da atrazina (%) em cada processo de *extracção parcelar* e em cada experiência, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.

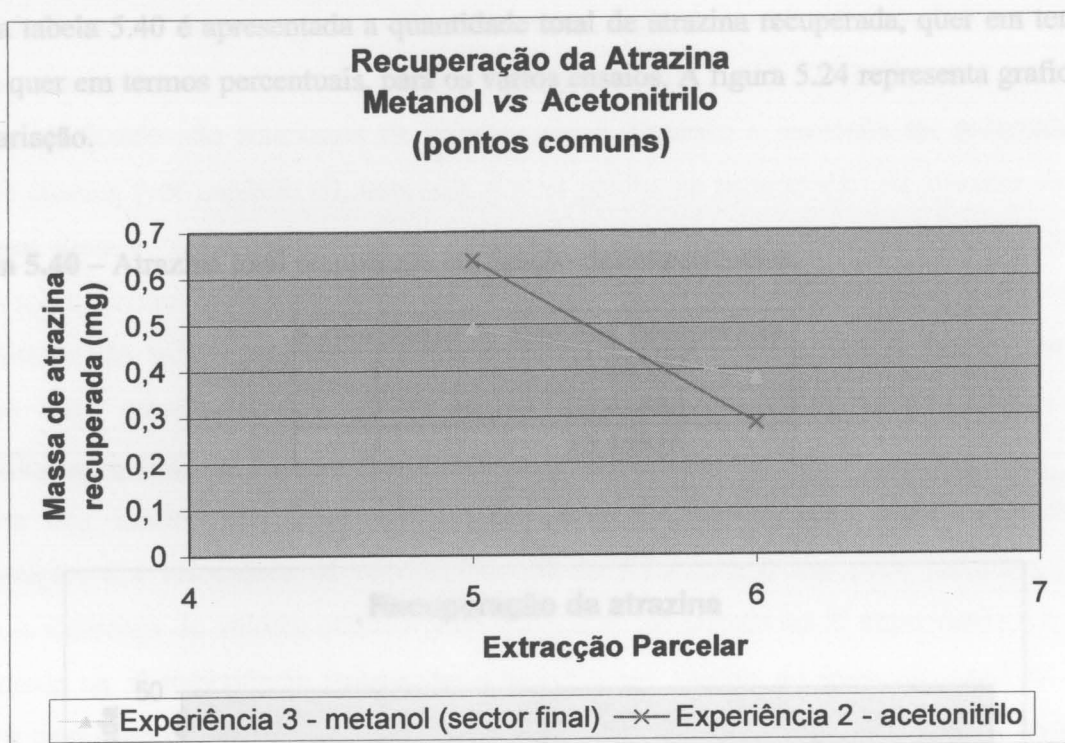


Figura 5.22 – Recuperação da atrazina (miligramas) em cada experiência, nos processos de *extração parcelar* comuns aos dois tipos de solvente utilizados.

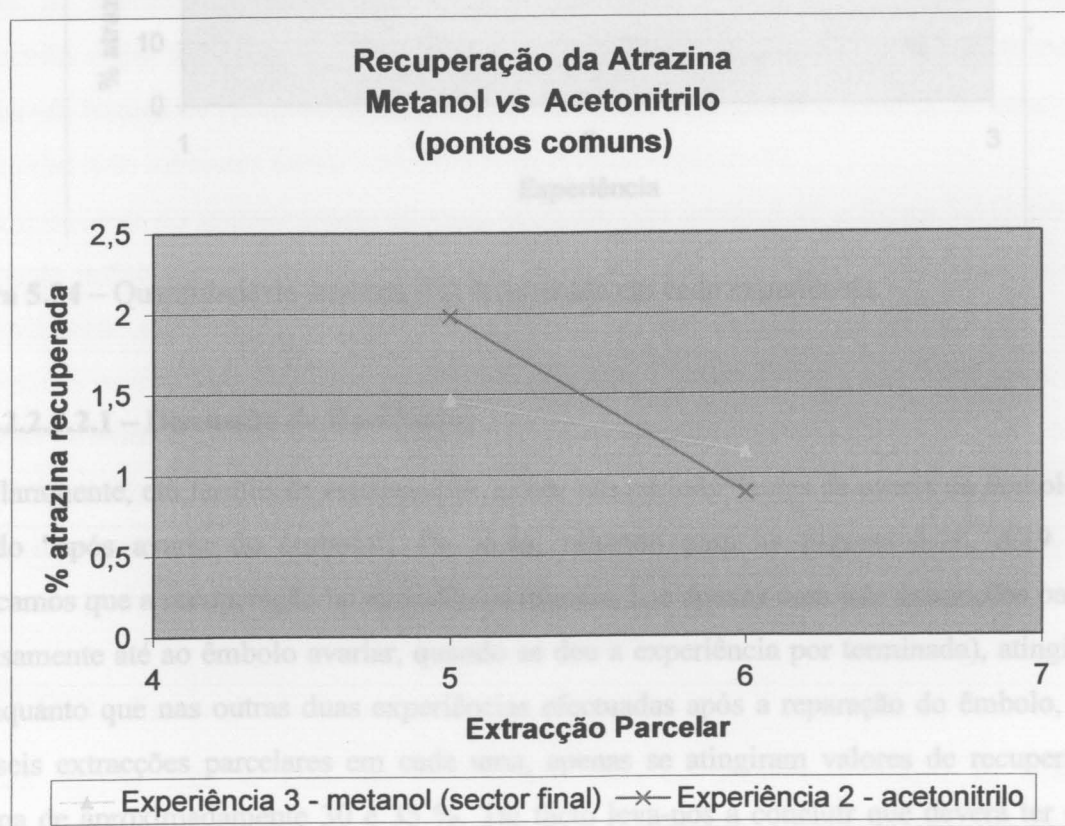


Figura 5.23 – Recuperação da atrazina (%) em cada experiência, nos processos de *extração parcelar* comuns aos dois tipos de solvente utilizados.

Na tabela 5.40 é apresentada a quantidade total de atrazina recuperada, quer em termos de massa quer em termos percentuais, para os vários ensaios. A figura 5.24 representa graficamente esta variação.

Tabela 5.40 – Atrazina total recuperada em função das experiências.

Experiência	% atrazina recuperada
1	44,88537
2	30,41836
3	35,19876

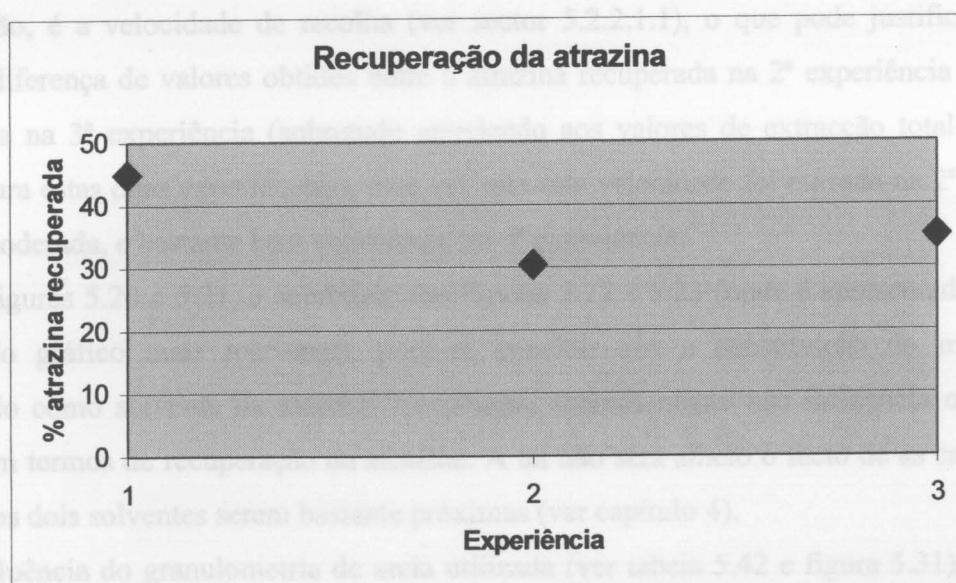


Figura 5.24 – Quantidade de atrazina (%) recuperada em cada experiência.

5.2.2.5.2.1 – Discussão de Resultados

Claramente, em termos de recuperação, existe um período “antes da avaria do êmbolo” e um período “após avaria do êmbolo”. De facto, olhando para as Figuras 5.18, 5.19 e 5.24, verificamos que a recuperação na experiência número 1, e apenas com três extracções parcelares (precisamente até ao êmbolo avariar, quando se deu a experiência por terminada), atingiu os 45 %, enquanto que nas outras duas experiências efectuadas após a reparação do êmbolo, mesmo com seis extracções parcelares em cada uma, apenas se atingiram valores de recuperação da atrazina de aproximadamente 30 e 35 %. Tal facto leva-nos a concluir que deverá ter existido alguma modificação no sistema de extracção, que não foi por nós detectada, que diminui a eficiência do processo de recuperação da atrazina.

É de notar, no entanto, que os valores de recuperação da atrazina (tabela 5.40) são bastante baixos, atendendo aos valores de extracção obtidos (tabela 5.41). Tal indica que o sistema de recolha idealizado não funcionou de acordo com o esperado e necessita ser redesenhado em futuros ensaios (ver capítulo 6), uma vez que as perdas na recuperação da atrazina têm como principal fonte a “fuga” da atrazina do sistema de recuperação, conforme foi confirmado por observações directas do sistema de recuperação aquando do seu funcionamento experimental.

Deste modo, toda a análise crítica que se faça aos valores de recuperação da atrazina conterà sempre uma grande incerteza associada, devido à sua dependência de um factor não quantificável, que são as fugas no sistema de recuperação.

Um dos factores que influencia a quantidade de atrazina que “foge” do sistema de recuperação, é a velocidade de recolha (ver sector 5.2.2.1.1), o que pode justificar, de certo modo, a diferença de valores obtidos entre a atrazina recuperada na 2ª experiência e a atrazina recuperada na 3ª experiência (sobretudo atendendo aos valores de extracção total da atrazina obtidos para estas duas experiências), uma vez que esta velocidade foi elevada na 2ª experiência e baixa-moderada, e bastante bem controlada, na 3ª experiência.

Das figuras 5.20 e 5.21, e sobretudo das figuras 5.22 e 5.23 (onde é apresentada a gama de valores do gráfico mais relevante), pode-se concluir que a substituição do metanol pelo acetonitrilo como solvente da atrazina recuperada, aparentemente não influencia os resultados obtidos em termos de recuperação da atrazina. A tal não será alheio o facto de as características polares dos dois solventes serem bastante próximas (ver capítulo 4).

A influência do granulometria de areia utilizada (ver tabela 5.42 e figura 5.31), não parece ter grande influência, nos casos em análise, em termos da quantidade de atrazina recuperada, principalmente atendendo às outras causas já referidas para justificar a diferença entre as quantidades recuperadas. De igual modo, a influência da quantidade inicial de atrazina presente na célula de extracção (tabela 5.43 e figura 5.32) parece ser desprezável.

Deste modo, toda a análise crítica que se faça aos valores de recuperação da atrazina, conterà sempre uma grande incerteza associada, devido à grande dependência dos mesmos com as fugas do sistema de recuperação.

5.2.2.5.3 – Extracção da Atrazina

Nas figuras 5.25 e 5.26 são comparadas para os diferentes ensaios as quantidades remanescentes de atrazina na areia, após o ensaio de extracção, quer em termos de massa quer em termos percentuais. Esta atrazina é obtida por lavagem da areia com solvente.

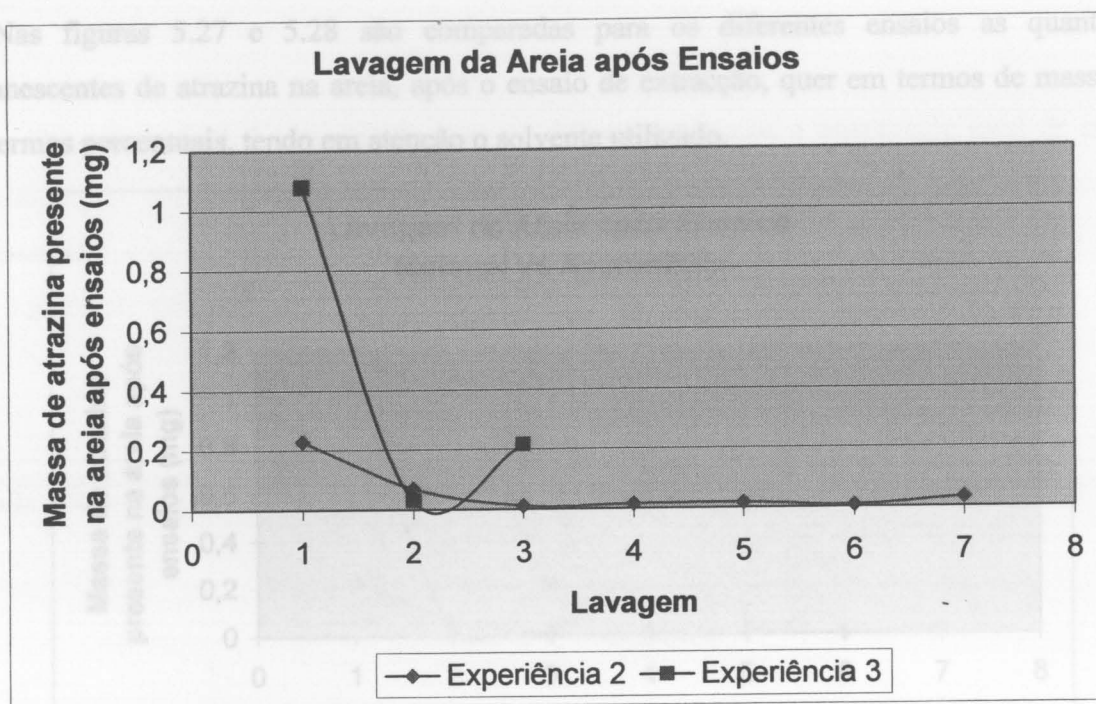


Figura 5.25 – Quantidade de atrazina (miligramas) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada.

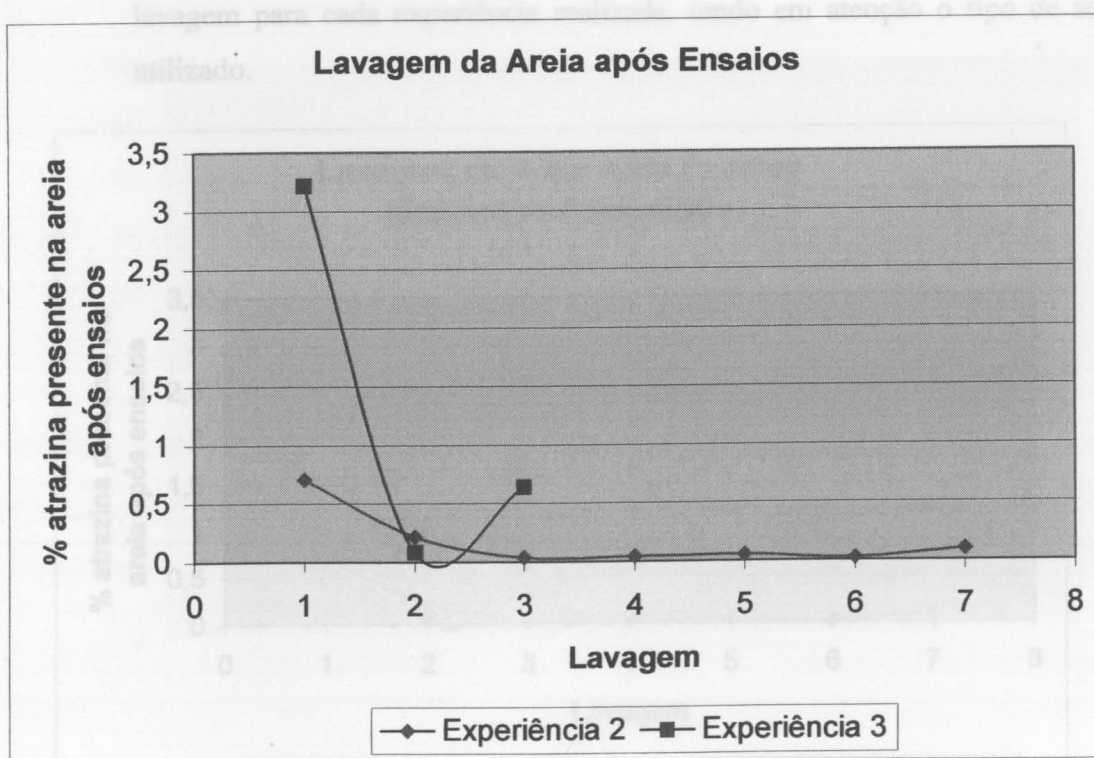


Figura 5.26 – Quantidade de atrazina (%) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada.

Nas figuras 5.27 e 5.28 são comparadas para os diferentes ensaios as quantidades remanescentes de atrazina na areia, após o ensaio de extracção, quer em termos de massa quer em termos percentuais, tendo em atenção o solvente utilizado.

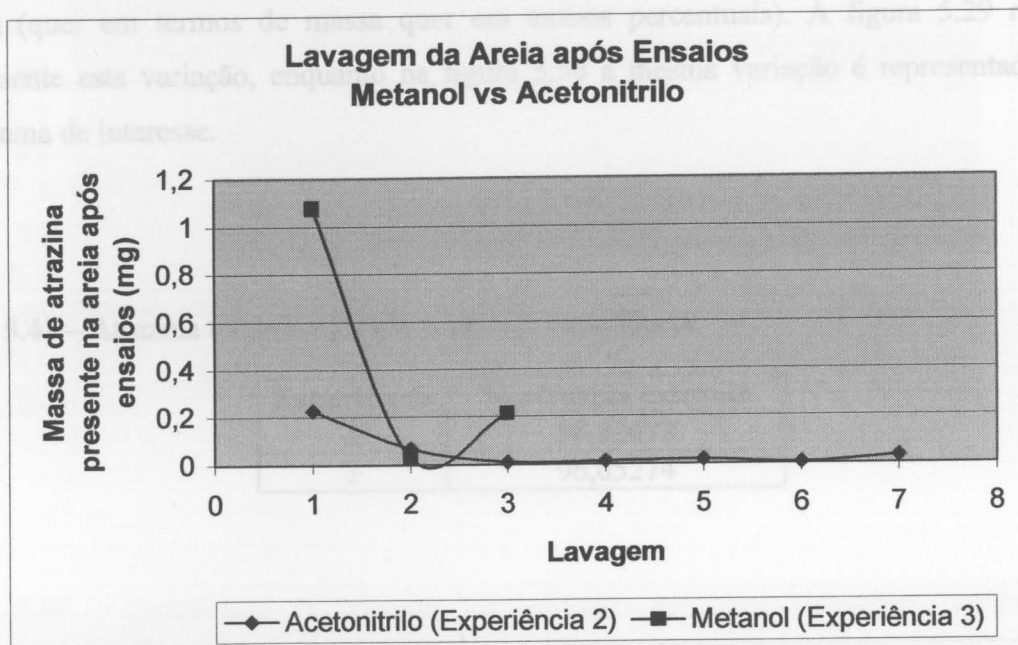


Figura 5.27 – Quantidade de atrazina (miligramas) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.

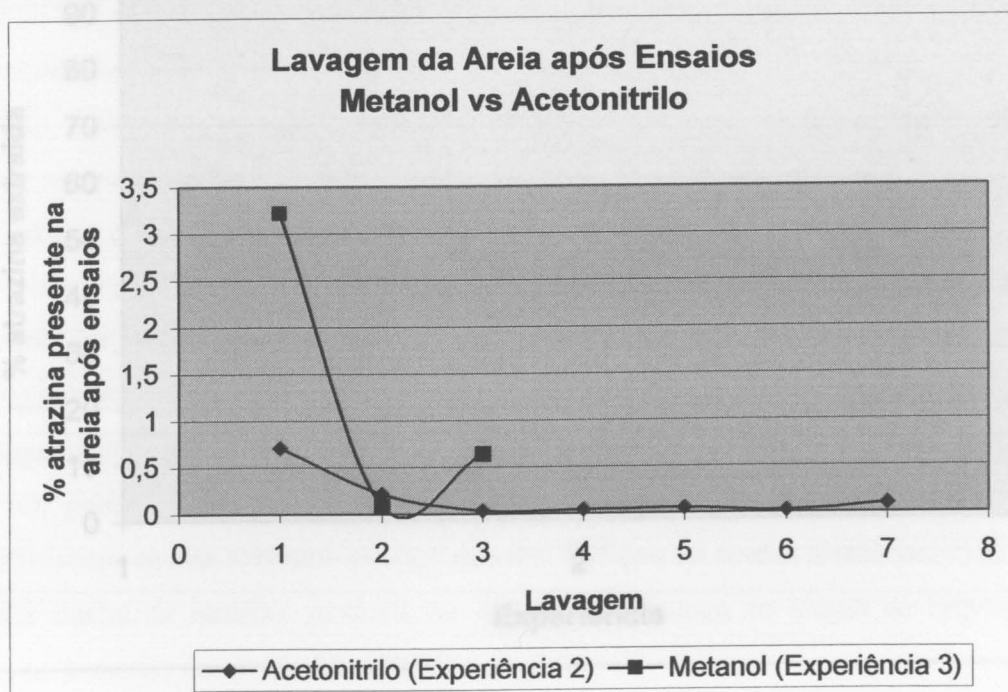


Figura 5.28 – Quantidade de atrazina (percentagens) remanescente na célula, recolhida em cada lavagem para cada experiência realizada, tendo em atenção o tipo de solvente utilizado.

Na tabela 5.41 é apresentada para os diferentes ensaios a quantidade total de atrazina extraída (quer em termos de massa quer em termos percentuais). A figura 5.29 representa graficamente esta variação, enquanto na figura 5.30 a mesma variação é representada apenas para a gama de interesse.

Tabela 5.41 – Atrazina total recuperada para cada experiência.

Experiência	% atrazina extraída
2	98,82673
3	96,05274

Figura 5.30 – Quantidade de atrazina (%) extraída em cada experiência (ampliação da figura 5.29 na zona relevante).

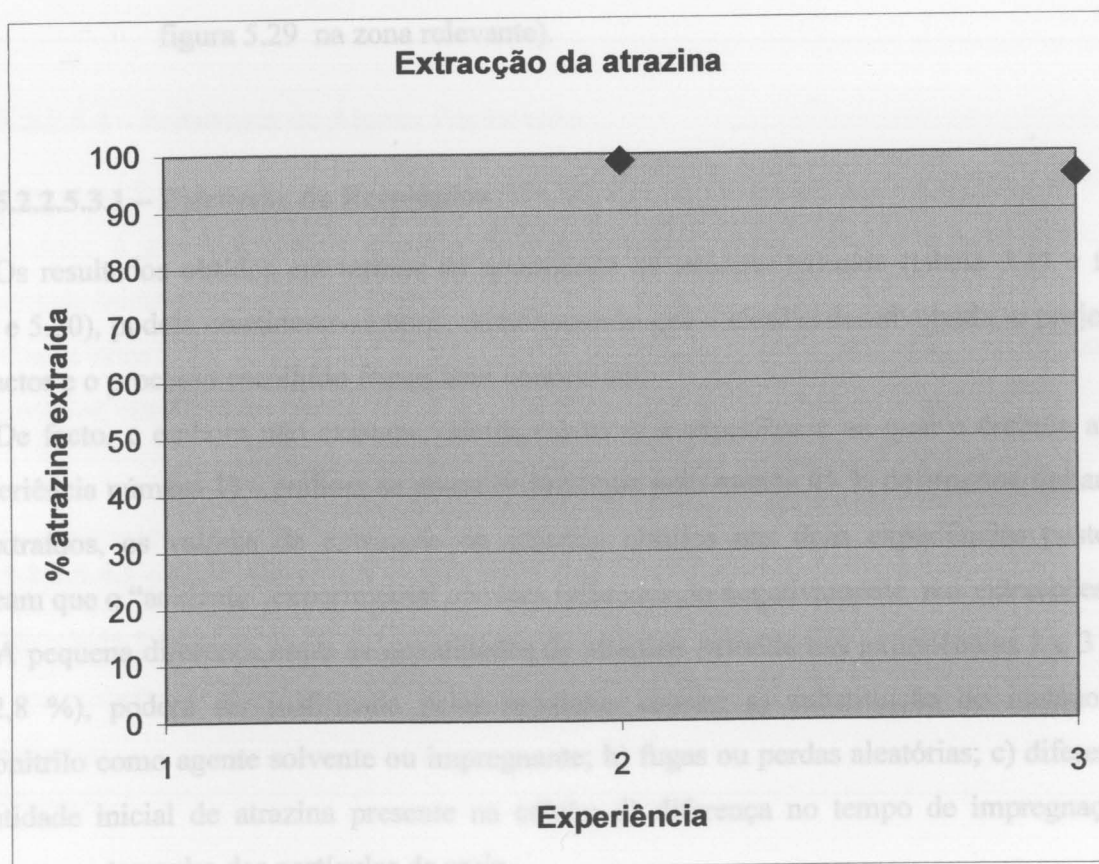


Figura 5.29 – Quantidade de atrazina (%) extraída em cada experiência.

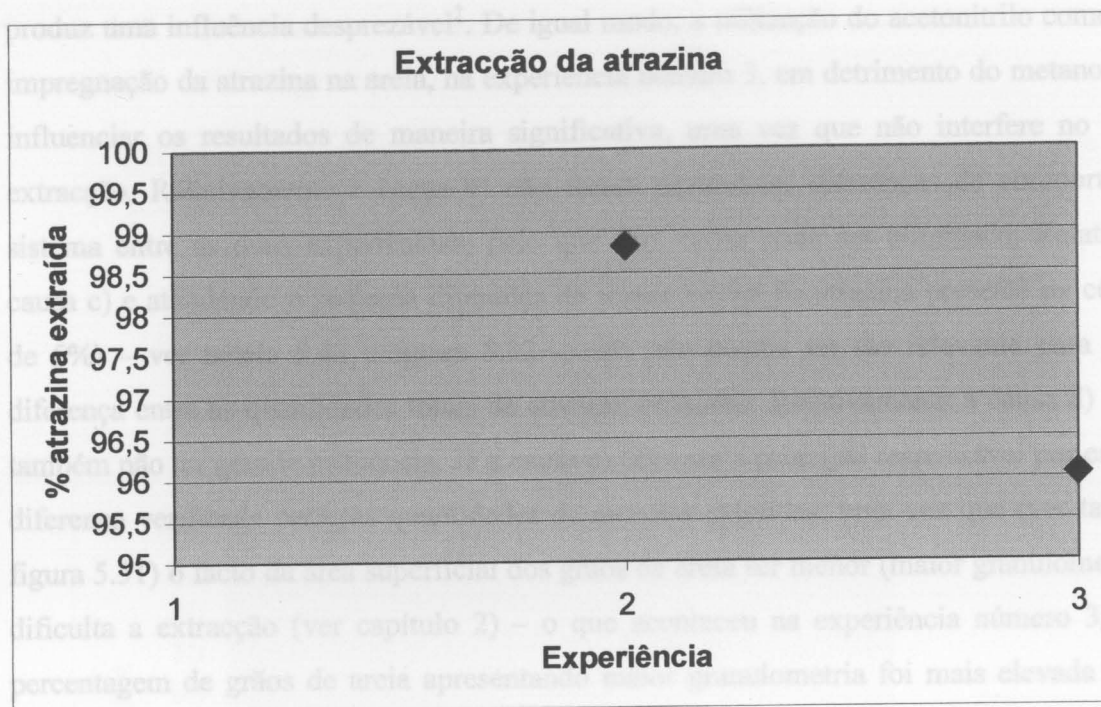


Figura 5.30 – Quantidade de atrazina (%) extraída em cada experiência (ampliação da figura 5.29 na zona relevante).

5.2.2.5.3.1 – Discussão de Resultados

Os resultados obtidos em termos da quantidade de atrazina extraída (tabela 5.41 e figuras 5.29 e 5.30), podem considerar-se bons, demonstrando que a técnica desenvolvida, o projecto do extractor e o processo escolhido foram bem concebidos.

De facto, e embora não existam valores relativos à experiência na qual o êmbolo avariou (experiência número 1) – embora se possa deduzir que pelo menos 45 % de atrazina tinham sido já extraídos, os valores de extracção de atrazina obtidos nas duas experiências posteriores indicam que o “acidente” experimental não terá influenciado negativamente nas extracções.

A pequena diferença entre as quantidades de atrazina extraída nas experiências 2 e 3 (cerca de 2,8 %), poderá ser justificada pelas seguintes causas: a) substituição do metanol pelo acetonitrilo como agente solvente ou impregnante; b) fugas ou perdas aleatórias; c) diferença na quantidade inicial de atrazina presente na célula; d) diferença no tempo de impregnação; e) diferença no tamanho das partículas de areia.

Relativamente à causa a), como foi apontado anteriormente no capítulo 4, a diferença de polaridade entre o metanol e o acetonitrilo é bastante pequena, e, deste modo, como foi discutido na secção 5.2.2.5.2.1, esta substituição do metanol pelo acetonitrilo como solvente da atrazina,

produz uma influência desprezável[†]. De igual modo, a utilização do acetonitrilo como agente de impregnação da atrazina na areia, na experiência número 3, em detrimento do metanol, não deve influenciar os resultados de maneira significativa, uma vez que não interfere no sistema de extracção. Relativamente à causa b) não foram observadas diferenças de comportamento do sistema entre as duas experiências, pelo que esta causa pode ser eliminada. Relativamente à causa c) e atendendo à pequena diferença de massa inicial da atrazina presente na célula (cerca de 5%) – ver tabela 5.43 e figura 5.32 -, esta não parece ser tão relevante para justificar a diferença entre as quantidades totais de atrazina extraídas. Relativamente à causa d) esta parece também não ter grande influência. Já a causa e) deve ser a principal responsável por esta pequena diferença verificada entre as quantidades de atrazina extraídas, uma vez que (ver tabela 5.42 e figura 5.31) o facto da área superficial dos grãos de areia ser menor (maior granulometria), o que dificulta a extracção (ver capítulo 2) – o que aconteceu na experiência número 3, em que a percentagem de grãos de areia apresentando maior granulometria foi mais elevada do que em relação à experiência número 2.

5.2.2.5.4 – Influência de Alguns Parâmetros

Em seguida apresentam-se os resultados obtidos na determinação da influência de dois parâmetros: a granulometria dos grãos de areia utilizados para simular a matriz sólida e a quantidade inicial de atrazina presente na célula de extracção.

Como estes resultados já foram comentados na secção anterior, abstemo-nos de fazer mais comentários, apresentando-os apenas.

5.2.2.5.4.1 – Granulometria de Grãos de Areia Utilizados

Na tabela 5.42 e na figura 5.31 apresenta-se a variação dos valores percentuais da extracção e da recuperação da atrazina com o aumento da granulometria dos grãos de areia utilizados nas experiências.

[†] De referir que embora nos gráficos 5.27 e 5.28, aparentemente os resultados da curva respeitante à lavagem final da areia com o acetonitrilo pareçam melhores que os da curva respeitante à utilização do metanol, tal não se verifica na realidade, uma vez que no caso do metanol, após se ter obtido na segunda lavagem um valor da quantidade de atrazina presente na areia inferior ao obtido no caso do acetonitrilo se procedeu imediatamente ao passo número III-5 (ver sector 5.1)

Tabela 5.42 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função das percentagem de areia de granulometria mais elevada.

% areia mais grossa	% atrazina recuperada	% atrazina extraída
16,8	44,88537	-----
16,64	30,41836	98,82673
21,785	35,19876	96,05274

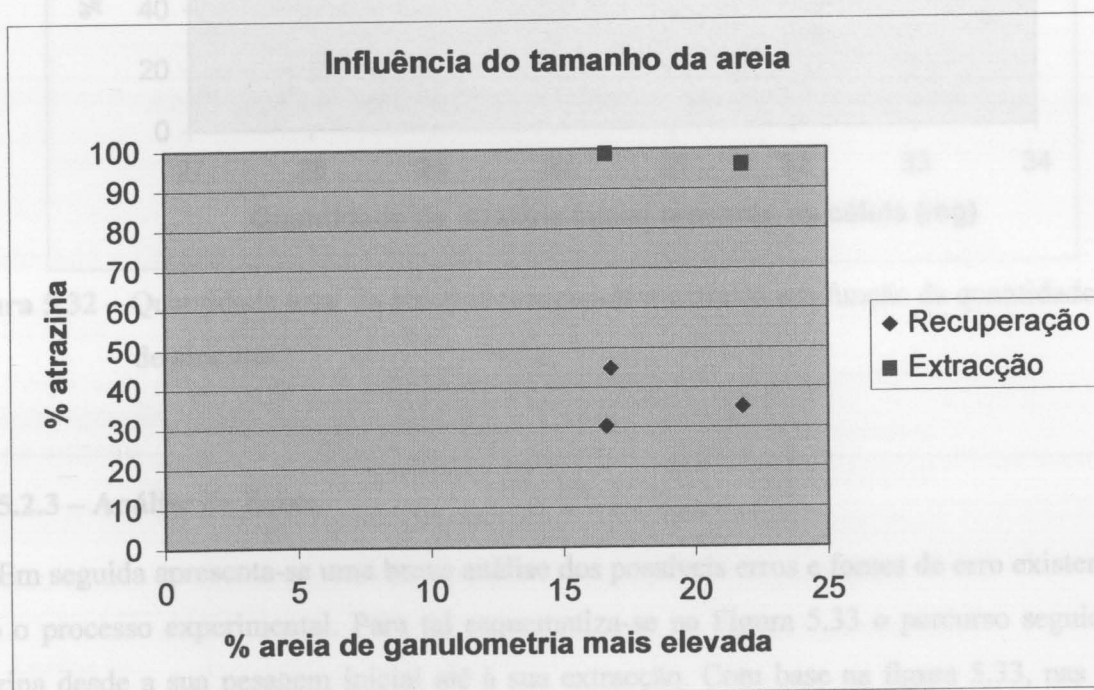


Figura 5.31 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função das percentagem de areia de granulometria mais elevada.

5.2.2.5.4.2 – Quantidade Inicial de Atrazina Presente na Célula

Na tabela 5.43 e na figura 5.32 apresenta-se a variação dos valores percentuais da extração e da recuperação da atrazina com a quantidade inicial de atrazina utilizada nos ensaios de extração.

Tabela 5.43 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função da quantidade inicial de atrazina.

massa inicial de atrazina presente na célula (mg)	% atrazina recuperada	% atrazina extraída
28,1124033	44,88537	-----
32,1862116	30,41836	98,82673
33,5404159	35,19876	96,05274

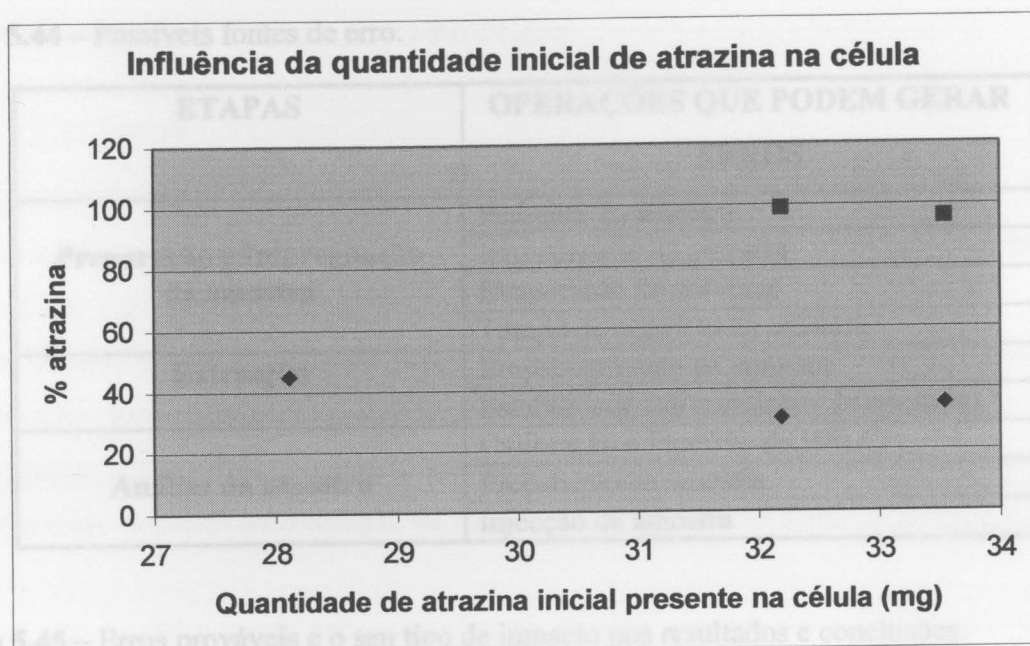


Figura 5.32 – Quantidade total de atrazina recuperada e extraída em função da quantidade inicial de atrazina.

5.2.3 – Análise de Erros

Em seguida apresenta-se uma breve análise dos possíveis erros e fontes de erro existentes em todo o processo experimental. Para tal esquematiza-se na Figura 5.33 o percurso seguido pela atrazina desde a sua pesagem inicial até à sua extração. Com base na figura 5.33, nas tabelas 5.44 e 5.45 são esquematizadas as operações que podem gerar erros, e o seu tipo de impacto nos resultados e conclusões, respectivamente.

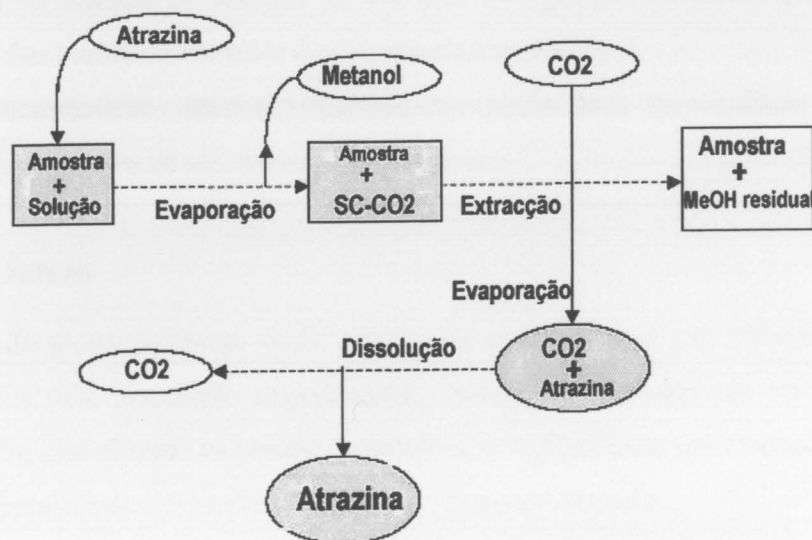


Figura 5.33 – Esquema geral dos passos que percorre a atrazina (adaptado de Betti, 2000).

Tabela 5.44 – Possíveis fontes de erro.

ETAPAS	OPERAÇÕES QUE PODEM GERAR ERROS
Preparação e Impregnação da amostra	Pesagem da amostra
	Impregnação da amostra
	Evaporação do solvente
	Tempo de contacto da amostra
Extracção	Empacotamento da amostra
	Estabilidade das condições de operação
Análise da amostra	Calibração e Precisão do HPLC
	Preparação da amostra
	Injecção da amostra

Tabela 5.45 – Erros prováveis e o seu tipo de impacto nos resultados e conclusões.

ETAPAS	OPERAÇÕES	RELEVÂNCIA DOS ERROS
Preparação e impregnação da amostra	Pesagem e Impregnação da amostra	Significativo
	Evaporação do solvente	Negligenciável
	Tempo de contacto da amostra	Negligenciável
Extracção	Empacotamento da amostra	Negligenciável
	Estabilidade das condições de operação	Significativo
Análise da amostra	Calibração e Precisão do HPLC	Negligenciável
	Preparação da amostra	Negligenciável
	Injecção da amostra	Negligenciável

6- CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

6.1 – Conclusões

A pesquisa bibliográfica realizada sobre a descontaminação de solos demonstrou que esta é uma área ainda em desenvolvimento, principalmente em Portugal, onde só agora se começa a ter a noção do enorme desafio que temos pela frente nesta área.

Este trabalho pretende contribuir para a resolução deste problema estudando a aplicabilidade da extracção supercrítica com dióxido de carbono à remoção de pesticidas de solos contaminados. Neste estudo preliminar analisou-se o processo de remoção de atrazina, um dos pesticidas mais vendidos em Portugal, de uma matriz sólida de areia, que se usou para simular o solo.

A técnica analítica usada para quantificar a atrazina extraída foi o HPLC (HP-1050), que para além de ser uma técnica, que depois de implementada, é simples, prática e rápida de usar, revelou possuir boa sensibilidade à atrazina, para além de uma boa precisão e exactidão. O procedimento analítico e os parâmetros óptimos a usar são apresentados no capítulo 4.

O extractor projectado revelou-se adequado, tendo os ensaios de extracção sido realizados de modo descontínuo, a 40°C e à pressão de 21,5 MPa, em que cada *extracção parcelar* teve a duração de duas horas.

O processo de extracção supercrítica com CO₂ supercrítico revelou-se um processo promissor para a remoção de atrazina de solos contaminados, tendo-se obtido neste estudo extracções de atrazina da ordem do 96 a 98,8%. Estes valores de extracção foram calculados pela diferença entre a massa inicial e a massa final da atrazina na areia tratada por extracção supercrítica, devido ao sistema de recolha de extracto ter operado de modo deficiente. Uma discussão detalhada dos resultados obtidos é apresentada no capítulo 5.

Os resultados encorajadores obtidos justificam um estudo mais aprofundado desta técnica que se enquadra na perspectiva de um futuro doutoramento.

6.2 – Trabalho futuro

Na perspectiva de prosseguimento deste estudo, deve-se começar por ultrapassar algumas deficiências reveladas pela instalação experimental, incluindo: projectar um novo sistema de recolha mais eficiente, que elimine as perdas de amostra; e implementar uma válvula de fluxo no sistema de recolha, permitindo um melhor controlo do fluxo de extracto.

Na tentativa de aproximarmo-nos das condições reais de extracção, dever-se-á projectar um sistema de extracção supercrítica a operar de modo semi-contínuo, isto é, em que a alimentação

do CO₂ supercrítico ao extractor é efectuada de modo contínuo. A principal modificação que é necessário fazer à instalação actual é incorporar uma bomba que permita alimentar o CO₂ supercrítico ao extractor, podendo-se usar, por exemplo, uma bomba de HPLC.

A fase seguinte será a realização de estudos de extracção em amostras de solo de composição devidamente controlada, expandido a análise a uma maior diversidade de pesticidas, que incluam compostos das principais classes de pesticidas.

O uso de solos reais contaminados com pesticidas será a meta final a atingir com este estudo, existindo já um protocolo celebrado entre a FEUP e uma empresa da região do grande Porto com graves problemas de contaminação de solo por pesticidas.

REFERÊNCIAS

- AKGERMAN, A.; ERKEY, C. AND SEYYED, M.G.; "Supercritical Extraction of Hexachlorobenzene from Soil ", *Ind. Eng. Chem. Res.* ,31, (1992), 333-339.
- ALGAZA, R.; BAYONA, J.M. AND BARCÉLO, D.; "Supercritical Fluid Extraction of Atrazine and Its Metabolites from Soil ", *J. High Resol. Chromatogr.*, 19,(1996), 23-26.
- ALMEIDA, F.S. DE; RODRIGUES, B.; *Guia de Herbicidas*, Londrina, IAPAR, (1985),482.
- AMBRUS, A.; THEIR, H.P." Allocation of multiresidues procedure in pesticides Analysis", *Pure and Applied Chemistry*, 56(7), (1986), 1035-1092.
- ANDERSSON, B., E., TOMBERG, K., HENRYSSON, T., OLSSON, S; " Three dimensional outgrowth of a wood-rotting fungus added to a contaminated soil from a former gasworks site", *Bioresource Technology* , 78, (2001), 37-45.
- ANDERSSON, B., E., WELINDER, L., OLSSON, P., A., OLSSON, S., HENRYSSON, T.; "Growth of inoculated white-rot fungi and their interactions with the bacterial community in soil contaminated with PAH, as measured by phospholipid fatty acids", *Bioresource Technology*, 73, (2000), 29-36.
- ANON, "Dirt Alert2:Thermal desorption, proven on VOCs, goes for the heavyweights", *Environment Today*, 3(5),(1992), 30.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemists),"Requirements for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and other materials ", (1991) - Disponível em: [http:// www.aoac.org](http://www.aoac.org).
- BARNABAS, I.J.; DEAN, J.R., HICTHEN, S.M., OWEN, S.P.;" Selective extraction of organochlorine and organophosphorus pesticides using a combined solid phase extraction-Supercritical fluid extraction approach", *Analytical Chemical Acta*, 291, (1984), 261-267.
- BARRIUSO,E.;BAER,U; CALVET;R.; "Dissolved of Organic Matter and Adsorption-desorption of Dimefuron, Atrazine e Casrbetamide by soils", *Journal Environmental Quality*, 21(3),(1992), 359-367.
- BATISTA, S.; SILVA, E.; GALHARDO, S.; VIANA, P.; CEREJEIRA, M.J.; "Evaluation of pesticide Contamination of Ground Water in two Agricultural Areas of Portugal", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82 (8/9),(2002), 601-609.
- BEAR, Y., *Dynamics of fluids in porous media*, Elsevier, Amsterdam, (1972).
- BECKETT, G.D.; HUNTLEY, D.; "Characterization of Flow Parameters Controlling Soil Vapor Extraction", *Groundwater*, 32(2), 239-247.

- BIRD, R.B.; STEWARD, W.E. ; LIGHTFOOT, E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, N.Y., (1960).
- BOULDING, J. R., *Practical handbook of soil, vadose zone and groundwater contamination: Assessment, prevention, and remediation*, Lewis by CRC Press. U.S.A, (1995).
- BRADY, B. O.; KAO, C.-P.; DOLEY, M. ;KNOF, F. C. AND GAMBERLL, R. P.;"Supercritical Extraction of toxic Organic from soils", *In. Eng. Chem. Res.*, (26) (1987), 261-268.
- BRETTI, L. L.; "Soil Remediation by Supercritical CO₂ Extraction (Process Performance and cost Analysis); PhD Thesis, (2000), Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- BREWER, S.E.; KRUSS, P.; BURK, B; "Supercritical Fluid CO₂ extraction of Aqueous solutions", *Practical Methods for Environmental Analysis proceedings, environ.. Analysis*, Ottawa, (1996), 269-271.
- BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M.L.;" Practical method Validation: validation sufficient for an analysis method", *Mikrochim. Acta*, Wien,128,(1998), 93-106.
- BRUSSEAU, M.L. e RAO, P.S.C; "Sorption Kinetics of organic chemicals: methods, models and mechanisms", *Rates of soil Processes, SSSA special publication*, 27,(1991),281-302.
- BUCKMAN, H.O.; BRADY, N.C.; *Nature and Proprieties of Soils*, The Macmillan Company, New York, (1960).
- BULLEK, D. A.; BENJAMIN, S.L.; DAWSON, T.;" Groundwater contamination by Atrazine and its metabolites: Risk, Assessment, Policy and Legal Implications, In L. Somasuradaram and J.R. Coats(Eds), *Pesticides transformation products : Fate and significance in the environment*", *Amer. Chem. Society*, Washington, D.C.,(1991)
- BURKEN, J.G.& SCHNOOR, J.L., "Phytoremediation: Plant uptake of Atrazine and role of root exudates"; *Journal of Environmental Engineering*, 122 (11), (1996),958-963.
- CALVET, R.; "Adsorption of organic chemicals in soils", *Enviornmental Health Prespectives*, 83, (1989), 145-177.
- CAMEL, V., "The determination of pesticide residues and metabolites using Supercritical Fluid Extraction", *Trends in Analytical Chemistry*, 16(6), (1997), 351-369.
- CANET, R., BIRNSTINGL, L, G., MALCOLM, D., G., LOPEZ-REAL, L, M., BECK, A., L.;" Biodegradation of PAH by native microflora and combinations of white-rot fungi in a coal-tar contaminated soil", *Bioresource Technology*,76,(2001),113-117..
- CARUANA, C.M., "New processes tackle PCBs", *Chem. Eng. Prog.*, 93(2), (1997), 11-16.
- CASTELO-GRANDE, T.; BARBOSA, D.; "Soil Decontamination -A Review", *Chemical Industry and Environment IV*, Vol. I, (2003^b), 157-165.

- CASTELO-GRANDE, T.; BARBOSA, D.; "Soil Decontamination by Supercritical Extraction", *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2 (2), (2003^a).
- CERDEIRA, A.L., LANCHOTE, V.L., GOMES, M.A., BONATO, P., PESSOA, M., *Chemicals in soils*, (SSSA special publication; n ° 22), Madison: SSSA/ASA,(1989), 305-334.
- CHORDIA, L.; ROBEY, R., " Industrial Applications of Supercritical Fluids", Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids, (2000), 1-10
- CLARK, H.; REIBLE, D.D., MUTCH, R.D., *Contamination Transport and Behaviour in the surface*, in Hazardous Waste Site Soil remediation, New York, Marcel Dekker ,inc.,1-49,(1994).
- CLOSE, M.E., "Pesticide Contamination of Groundwater in New Zealand", Groundwater in the Pacific Rim Countries, *American Soc. of Civil Engineers*, (1991), 168-173.
- COSTARRAMONE, N.; TELLIER, S.; ASTRUC, M.; GRANO, B.,LECOMTE, D.; "Application of an Electrokinetic Technique to the Reclamation of Fluoride", *Waste Management and Research*,16(6), (1998), 555-563.
- CURTIS, C; OLSEN,C.P.; *New Stockholm Convention to protect Wildlife and People from POPs.*, World Wildlife Fund, Washington D.C.,(2001),1-3.
- DA COSTA, J. B.; *Caracterização e Constituição do Solo*, Fundação Calouste Goulbenkian, 3^a edição, Lisboa, (1985).
- DEAN, J.; "Effect of soil-pesticide interactions on the efficiency of supercritical fluid extraction", *Journal of Chromatography A*, 754, (1996), 221-233.
- DEAN, J.R. ; XIONG, G.; "Extraction of organic pollutants from environmental matrices: Selection of extraction technique"; *Analytical Chemistry*,19(9),(2000), 553-564.
- DENNIS, R.M; DWORKING, D.; LOWE, W.L. & ZUKPO, A.J.; "Evaluation of commercially available soil-washing processes for site remediation", *Journal of Hazardous Industrial Wastes*, 24,(1992),515-525.
- DIRECÇÃO GERAL DO AMBIENTE ; "Relatório do Estado do Ambiente (R.E.A.) - Solos",(1999), 213-214.
- DOOLEY, K.M.; KAO, C.-P.; GAMBERLL, R.P; KNOF, F. C.; "The use of Entertainers in the Supercritical Extraction of Soils Contaminated with Hazardous Organics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (26), (1987), 2058-2062.
- DOOLEY,K. M.; GHONASGI, D.; KNOF, F. C.; GAMBRELL, R. P.; "Supercritical CO₂-Cosolvent Extraction of Contaminated Soils and Sediments", *Environ. Prog.*, 9(4), (1990),197.

- EILSER, R.; "Atrazine Hazards to fish, wildlife and Invertebrates: A synoptic Review", *Contam. Hazards Review*, 18,(1989),1-55.
- ELKHATIB,E.A.; THABET,A.G.; MAHDY,A.M.;" Phytoremediation of cadmium contaminated soils: role of organic complexing agents in cadmium phytoextraction", *Land Contamination and Reclamation*, 9(4), (2001), 359-366.
- EVERAERT, K.; BAEYENS, J.; CREEMERS, C.; "A comparative study of abatement techniques for volatile organic compounds (VOCs), 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, (2002).
- FDA- (United States Department of Health and Human Services Food and Drug Administration.), "Reviewer guidance: validation of chromatographic methods", Center for Drug Evaluation and Research, Rockville: Food and Drug Administration, (1994), 30.
- FELSTON, A.S.;"Testing the use of land farming to remediate Pesticide-contaminated soil excavated from agrochemical facilities", Fourth Chemical Congress of North America, New York, (1991).
- FISHER, K.; RAINER, C.; BIENIEK, D.; KETTRUP, A.;" Desorption of heavy metals from typical soil components (clay, peat) with glycine", *International Journal of environmental Analytical chemistry*, 46, (1992), 1-3.
- FIÚZA, A., *Limpeza e Reabilitação de Solo Contaminado*, Apontamentos do Mestrado de Engenharia do Ambiente, FEUP, (2002).
- GALWILK, B.M.; MORONI, A.; BELLOBONO, I.R; MUNTAU, H.W.; "Soil Adsorption Behavior and Photomineralization by Photocatalytic membranes Immobilizing Titanium Dioxide of Atrazine and Intermediates", *Global Nest: the Int J.*, 1(1), (1999), 23-32.
- GAO/RCED-96-13, GAO Report on soil remediation technologies (1996).
- GHONASGI, D.; GUPTA, S.; DOOLEY, K.M.; KNOPF, F.C.; "Supercritical CO₂ Extraction of Organic Contaminants from Aqueous Streams", *AIChE Journal*, 37(6), (1991), 944-950.
- GISH, T.J., RAWLS, W.J., RAWLS, W.J.; "Impact of Roots on Ground Water Quality", *Plant and Soil*, (1998), 47-54.
- GRAFF,J.; "Solos contaminados. Problemas e soluções na Republica Federal da Aemanha" , Dossier/Gestão de Resíduos, (1989).
- GREEN, J.M.;" A practical guide to analytical method validation", *Anal.Chem.*, Columbus, 68,(1996),305-309.
- GRIFFITHS, R.A., "Soil-washing technology and practice", *Journal of Hazardous Materials*, 40(2), (1995), 175.

- GUSTAFSON, D.I.; "Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability"; *Environ. Toxicol. And Chem.*,8,(1989),339-357.
- HANCE, R.J.; "Atrazine and Groundwater – Review and Assessment", FAO Vienna, (1988), 63.*In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, K. (Ed), Reactions and movement of organic*
- HEWLETT PACKARD, "Handbook for HPLC Analysis of Polar Pesticides, (1993), 15-17.
- ICOH Q2b (International Conference on Harmonization Q2b), "Text on validation of analytical procedure: methodology", (1994).
- ISO – *International Standard: Soil quality – Vocabulary, Part1: Terms and Definitions relating to the protection and pollution of the soil*, ISO 11074-1,1st Edition, International Standard Organization, (1960).
- JACOMINI, A.E.; "Bioacumulação do Herbicida Atrazina pela espécies de Bivalves limnicos *Anodontites trapesialis* (Lamark,1819) e *Corbicula Fluminea* (Müller. 1774)", Tese de Mestrado, (2002) Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP) da Universidade de São Paulo.
- JAMES, T.K.; LAUREN, D.R.; RAHMAN, A; "Measurement of Atrazine Residues in Soil and Groundwater", *Proceedings of the 47th New Zealand Plant Society*, (1994), em CD.
- JENKE, D.R.; "Chromatographic method validation: a review of current practices and procedures. II. Guidelines for primary validation parameters", *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, New York, 19(5), (1996), 737-757, 1996.
- JOHNSON, P.; BAEHR, A.; BROWN, R; HINCHEE, R.; HOAG, G.; "Vacuum Vapor Extraction", *American Academy of Environmental Engineers*, 8, (1994), Maryland, E.U.A.
- JOHNSON, P.C.; STANLEY, C.C, KEMBLOWSKI, M.W., BYERS, D.L.; COLTHART, J.D.; " A Practical approach to design operation and Monitoring of in situ soil-venting system", In *Ground water monitoring Review*, 10(2),(1990), 159-178.
- JONES,C.; De Voogt, P., "Persistent Organics Pollutants (POPs): State of Science", *Environmental Pollution*, 100, (1999),209-221.
- KANDER,R.G.; PAULISTIS, M.E.; "Adsorption of phenol from Dense Carbon Dioxide onto Active carbon", *Chemical Engineering at supercritical Fluid Conditions*, (1993), 461.
- KHODADOUST, A., P., BAGCHI, R., SUIDAN, M., T., BRENNER, R., C., SELLERS, N., G.;" B80 - Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations", *Journal of Hazardous Materials*, (2000), 159-174.

- KREUZIG, R.; "Simultaneous determination of pesticides and corresponding metabolites", International HCH and Halogenated pesticides Forum, Compilation of 1st and 2nd HCH-Forum Ed., (1994),114-121
- KRUGER, E.L.; ANHALT, J.C.; SORENSON, D.; NELSON, B., CHOUHY, A.L.; ANDERSON, T.A.; COATS, J.R.; "Chapter 4:Atrazine degradation in pesticide-contaminated soils: Phytoremediation Potential ", In Phytoremediation of Soil and Water Contaminants, American Chemical Society, Washington, D.C.(1997).
- LAGADEC, A. J.M.; MILLER, D. J.; LILKE., A.V. AND HAWTHORNE, S.B.; "Pilot- Scale Subcritical WaterRemediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon- and Pesticide- Contaminated Soil", *Enviornm.Sci.Technol.*,34,(2000),1542-1548.
- LAITINEN, A.; MICHAUX, A.; AALTONEN O., "Soil Cleaning by carbon Dioxide Extraction: A Review, *Environmental Tecnology*, 5, (1994), 715-727.
- LEISTRA, M., BOESTEN, J.J.T.I, "Pesticide Contamination of Groundwater in Western Europe", *Agric. Ecosys. and Enviorn.*, 26,(1989), 369-389.
- LYMAN,W.J.; "Chapter 4: Adsorption coefficients for soils and sediments", In Handbook of Chemical propriety Estimation Methods, Mc-Graw-Hill Book Company, N.Y.(1982).
- MACNAUGHTON, S.; FOSTER, N.R.; "Solubility of DDT and 2,4-D in Supercritical Carbon Dioxide and Supercritical Carbon Dioxide Saturated with Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, (1994), 2757-2763.
- MARKOWZ, G.; SUBKLEW,G. "Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCB) from Solis", XXXVI Congresso Brasileiro de Química, São Paulo,(1996).
- MARR, R.; GAMSE, T.; "Use of Supercritical fluids for different processes including new developments- A review", *Chemical Engineering and Processing*, 3, (2000), 19-28.
- MARTINEZ DE LA OSSA, E.; SERRANO, G.M.A ;"Extraccion con Fluidos Supercriticos : Fundamentos ", *Ingeniería Química*, (1990), 169-175.
- MATISSEK, R; WITTKOWSKI, W., "High performance liquid chromatography in food control and research", (1993), Lizenz-Druck Technomic Publishing, Lancaster Basel.
- McINNES, R.; " Explore new options for hazardous air pollutant control"; *Chemical Engineering*, (1995), 36-48.
- MECGEYES, T.; SIMON, F. G.; "Removal of Organic and Inorganic Pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 2. Engineering of permeable Reactive Barriers", *Land Contamination and Reclamation*, 8(3), (2000), 175-187.

- MECKES, M.C., TILMAN, J.; DRESS, L.; SAYLOR, E., "Removal of PCBs from a contaminated soil using CF-systems solvent extraction process", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 47(10), (1997), 1119-1124.
- MEDINA, I.; BUENO, J.L. Y COCA, J., "Extraccion Supercritica: Fundamentos y Aplicaciones", *Ingeniería Química*, (1998), 231-234.
- MESSMORE, H E "Asphaltic Materials". U.S. Patent 2420185. 1943.
- MILLER, R.; "Air Sparging", *In Technology Overview Report*, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, (1996^b).
- MILLER, R.; "Phytoremediation", *In Technology Overview Report*, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, (1996^a).
- MINISTÉRIO DAS CIDADES, ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E AMBIENTE; Relatório de Estado de Ambiente (R.E.A) de 2001.
- MONTERO, G.A.; SCHENELLE, K.B.; GIORGIO, T.D; "Supercritical Fluid Extraction of Contaminated Soil", *J. Environ. Sci. Health*, A32 (2), (1997),481-495.
- NAM,P.;KAPILA,S.; LIU-QUNHUI; TUMIATTI,W.; PORCIANI,A.; FLANIGAN,V.; LIU-QH et al.; "Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil"; *Chemosphere*, 43 (4/7), (2001),485-491.
- NEZENGUNG,V.A.; WANG-CHUHUA; HARVEY,G.;WANG,C.H.;" Plant-mediated transformation of perchlorate into chloride", *Environmental Science and technology*, 33(9),(1999),1470-1478.
- NORRIS, R., ET AL., *Handbook of BioRemediation*, (1994), Lewis Publishers.
- NUY, E.G.J., "Halocarbo-containing soil successfully thermal remediated removal of dioxins and pesticides possible without excessive emissions," *polytech. Tijdschr*, 48(12), (1993), 50-51.
- ÖZER, E; PLATIN, S.; AKMAN, U; HORTACSU, Ö; "Supercritical Carbon dioxide Extraction of Spearmint Oil in a Pseudo-Continuous Extractor", *AIChE*, (1992).
- PACK,W.J.; "Electrokinetics as Method of Contaminated remediation", *Brigham Young University*, (1997).
- PAMUKCU, S.; WITTLE, J.K.; WISE,D.L.; TRANTOLO, D.J.; "Electrokinetically enhanced in situ soil decontamination", *Remediation of Hazardous waste Contaminated Soils*, (1994), 245-298.
- PENDERGRASS, S.; PRINCE, J.; "Chemical dechlorination of pesticides at a superfund site in region II, Proceedings of Annual Meeting of Air and Waste Management Association, 84(11), (1991), 14, California.

- PERRUT, M.; "Pilot Scale Supercritical Fluid Extraction Plant - SFE 200/500", Proposal nº96, (1994).
- PINTO, G. M. F.; "Determinação de Resíduos de Herbicidas em Águas utilizando Extração em Fase Sólida seguida de Separação por Cromatografia Líquida de Alta eficiência", Tese de Mestrado, (1999), Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.
- POLESELLO, S.; "How to present an analytical method", *Food Chem.*, Amsterdam, 58 (1/2), 1997.
- PUCAREVIC, M., SOVLJANSKI, R., MARJANOVIC, N.; "Atrazine in Ground Water of Vojvodina Province", *Water Research*, 36(20),(2002), 5120-5126.
- RAGHAVAN, R.; CLES, E; DIETZ, D. ; "Cleaning excavated soil using Extraction Agents: A State of art Review", *Journal of Hazardous Materials*, 26 (1), (1991), 81-87.
- REMOLO CIOLA;"Fundamentos da cromatografia – A liquido de Alto Desempenho – HPLC, (1998), Edgar Bücher Ltda.
- RICCI, P., *Principles of Health Assessment*, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, (1985).
- RIGAINI, R.C.; SAHUT, C.; RONNEAU, C.; BITCHAEVA, O.;" biotechnologies for remediation of organic pollution", in *Biotechnology for waste management and site restoration: Technology, educational, business, political aspects*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, (1997), 161-179.
- ROOP, R.K.; HESS, R.K. AND AKGERMAN, A.;" Chapter 29: Supercritical Extraction of Pollutants from Water", in *Supercritical Fluid Science and Technology*, American Chemical Society, (1989), 468-476.
- ROOTE, D.S.; "In-situ Flushing", In *Technology Overview Report*, Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, (1997).
- SAHLE-DEESSIE, E.; MECKES, M.C. & RICHARDSON, T.L.; " Remediation pesticide contaminated soils using solvent extraction", *Environmental Progress*, 15 (4)(1996), 293-300.
- SAIM N.; DEAN, J .R., ABDULLAH, MD., ZAKARIA, Z., " Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurized and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction"; *Journal of Chromatography A.*; 79, (1997), 361-366.
- SCHMIDT, A.; BACH, E.; SCHOLLMAYER, "The dyeing of natural fibers with reactive disperse dyes in supercritical carbon dioxide", *Dyes and Pigments*, 56, (2003), 27-35.
- SCHOENMAKERS, P.J.; BILLIET, H.A.H. ; DEGALAN, J. L., *Chromatogra.*,(1981), 218,261.
- SENSEMAN, S. A.; KETCHERSID, M. L."Evaluation of Co-solvents with Supercritical Fluid Extraction of Atrazine from Soil", *Arch. Enviorn. Contam.Toxicol.*, 38, (2000), 263-267.

- SHOONR, J. L.; LICHT, S. C.; McCUTCHEON, N. K; WOLF; CARREIRA, L.H; "Phytoremediation of organic and nutrient contaminants, *Environment Science & Technology*, 29(7), (1995), 318A-323A.
- SHOWS, M.E.; OLESIK, S.; "Extraction of Atrazine and Its metabolites using Supercritical Fluids and Enhanced-Fluidity Liquids"; *Journal of Chromatographic Science*, 38(9), (2000) 399-408
- SHUHAMA, I.K., UTEA, J., "Herbicide Residue in Soil and Water from Sugarcane Area in Brazil", In *Congrés Mondial de Science du Sol*, 16 Anais, (1998), 1-7.
- SIAGM, A.; FOURINIER, D.J. & WATERLAND, L.R., Pilot-scale Incineration of contaminated soil from Chemical Insecticide Cororation Superfund Site, EPA Report, (1993), 192.
- SIMON, F. G.; MECGEYES, T.; "Removal of Organic and Inorganic Pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. Part 1. Treatment for pollutants", *Land Contamination and Reclamation*, 8(2), (2000), 103-116.
- SMITH, G. D.J.; FELL, R.; PHILLIPS, T.; GERRARD, C.; "Washing technology for the decontamination of soil and sediment", *Geotechnical management of waste and contamination: Proceedings of the Conference*, Sydney, (1993), 455-462.
- SMITH, V.R. ; "Groundwater Contamination by Triazine Herbicides". Levels Plain, South Canterbury, Report R93 (36), Canterbury Regional Council, Christchurch, (1993), 36.
- SOLOMON, K.R.; BAKER, D.B.; RICHARDS,R.P, DIXON,K.R., KLAINE,S.J., et al.; "Ecological Risk assessment of Atrazine in North American Surface Water", *Environ. Toxicol. Chem.*, 15(1), (1996),31-76.
- SPADOTTO, C.A.; "Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas", *Comité de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas*, (2002), 1.
- SPARKS, D. L.; CORN, M.; "Soil decontamination", *Handbook of Hazardous materials*, Academic Press Inc., San Diego, U.S.A., (1993).
- STEARMAN,G.K.; "Combining Supercritical Fluid Extraction of Soil Herbicides with Enzyme Immunoassay Analysis"; "Molecular Biotechnology", 19, (2001), 211-214.
- SUTTER II, G.; *Ecological Risk Assessment*, Lewis Publishers, Boca Raton, (1993).
- TAN, C-S. ; LIOU, D-C, "Modeling of Desorption at Supercritical Conditions", *AIChE*, 35(6), (1989), 1029.
- TAPPE, W., GROENNEG, J., JANTSCH, B.; "Diffuse Atrazine Pollution in German aquifers,13(1),(2002),3-10(8)

- TAVALARIDES, L.L., ZHOU, W. AND ANITESCU, G.; "Supercritical fluid Technology for remediation of PCBs/PAHs- Contaminated soils/sediments", Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, (1999), 239-245.
- TRAJKOVSKA, V.; PETROVSKA-JOVANOVIC, S.; CVETKOVSKI, M.;" Development and optimization for a method for determination of simazine, atrazine and propazine using solid-phase and HPLC/GC", *J.Serb.Cem.Soc.*,66(3),(2001),199-204.
- TROXLER, W.L.; GOSH, S.K. & DICKS, L.W.R.;"Treatment of pesticide-contaminated soils with thermal desorption, *Journal of Air Waste Management Association*, 43(12), (1993), 1610-1619.
- ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRY, sixth Edition, (1999), Electronic Release.
- UMEATSU, H.; IOTH, J; TAKEUCHI, M; YONEI, Y.; "Selective Separation of nicotine from Tobacco with Supercritical carbon Dioxide", Proceedings of 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, (1994), 335-337.
- USP – (United States Pharmacopeia), 24.ed. Rockville: United States Pharmacopoeia Convention, (2000), 1920-1924, 2149-2151.
- VALLEJO, B.; IZQUIERDO, A.; BLASCO, R.; PEREZ-DEL-CAMPO, P.; LUQUE-DE-CASTRO, M. D.; " Bioremediation of an area contaminated by fuel spill", *Journal of Environmental Monitoring*, 3(3), (201), 274-280.
- VANDENHOVE,H.; HEES,M-VAN; WINKEL,S.V.; VAN-HESS,M.; VAN-WINKEL,S.;" Feasibility of phytoremediation to clean up low-level uranium Contaminated soil", *International Journal of Phytoremediation*,3(3), (2001), 301-320.
- VITALE, S.A. et al.; "Decomposing VOCs with an electron-beam plasma reactor, *Chemtech April*, (1996), 58-63.
- WEBER, J.B.; MILLER, C.T. , "Organic Chemical Movement over and through soil", (1989).
- WENTZ, J.A. ; TAYLOR, M.L.;" Treatment process and results for chemically degrading PCBs, PDDs and pesticides in contaminated soil, Proceedings of National Conference on Hazardous Waste Material, 7th, (1990), 392-396, California.
- WILSON, D.J.; CLARKE, A.N.; "Soil Vapor Stripping in Hazardous Waste Site Soil Remediation", *Marcel Dekker inc.*, New York, (1994),171-239.
- WRIGHT, B.W.; FULTON, J.L., KOPRIVA, A. J. AND SMITH, R.D., "Chapter 3: Analytical Supercritical Fluid Extraction Methodologies", in Supercritical Fluid Extraction Methodologies, American Chemical Society, (1988), 44-50.
- WSSA; *Atrazine - In Herbicide Handbook- 7th ed.*, W. H. Ahrens, ed., Weed Science Society of America, (1994), 20-23.

- YARITA, T.; HORIMOTO, Y. AND GONDA, S. ; "Supercritical Fluid Extraction of Triazine Herbicides from Soil Matrices", *Chromatographia*, 42(9),(1996),551-554.
- YU, J.; NERETNIESKS,I.;KIM.J.I; GUILLAMONT,R.; "Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils", *Journal of Contaminant Hydrology*, 26(1/4), (1997),291-299.
- ZHUZE, TP, YWHKAVICH, GN. ; "Compressed Hydrocarbon Gases as Solvents for Crude Oils and Residuum", *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Odel. Tekh. Nauk.*, (1957), 11, 83.
- ZOUH, M; TRUBEY, R. K.; KEIL, Z.O. AND SPARKS, D.L.; "Study of the Effects of Environmental variables and Supercritical Fluid Extraction Parameters on Extractability of Pesticide Residues from Soils using a Multivariate Optimization Scheme", *Environ. Sci. Technol.*, 31, (1997), 1934-1934.

Internet

- net (1) – WWW.FS.FED.US/R4/BIOSE/FIELD_TRIP/FLOREST/SOIL.HTM
- net (2) – www.escalera.com/safelevee/smwallmachine.htm
- net (3) – www.nmev.state.nm.us/remed-3.htm
- net (4) – www.n.entv.state.nm.us/remed-4.hmt
- net (5) – www.terravac.comweb/toolbs.htm
- net (6) – www.2the4.net/biiosparge.htm
- net (7) – <http://lamar.colostate.edu/~epsmitis>
- net (8) – www.enviortools.org/factsheets/natallen.htm
- net (9) – www.badgeraap.org/enviornews/envmarapr99g.htm
- net (10) – www.mst/dsk/.../87-7972-280-6/html/kap09_eng.htm
- net (11) – www.enviroment.nfesc.navy.mil/.../phys_chem/pc-12.asp
- net (12) – www.em.doe.gov/define/techs/remeds2.htm
- net (13) – www.srs.gov/.../rd/technology/pages/e098p.htm
- net (14) – www.hitachizosen.co.jp/.../municipa.htm
- net (15) – www.frtr.gov/matrix2/section/4_29.htm
- net (16) – www.techtransfer.anl.gov.../8-1/thermal.htm
- net (17) – www.envior.nfesc.navy.mil/.../phys_chem/phc-42.asp
- net (18) – www.em.doe.gov/define/techs/temds2.htm
- net (19) – www.geomelt.com
- net (20) – <http://tmfa.inel.gov/ati>
Alternative Technologies to incineration, Department of Energy, United States of America.
- net (21) – www.epa.nsw.gov.au/enviormnet/pestwhtr.htm
- net (22) – <http://iibce.edu.uy/posdata/drit.htm>
- net(23)–<http://www.eesc.sc.usp.br/cetepe/cicte/ric/ric1/art-6>
"Estudo da interacção da substância húmica do solo com herbicida S-triazina"
- net (24) – <http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/download/modelag.pdf>
- net (25) – <http://www.tcgreens.org/gl/articles/20021111051630327.html>

Atrazine more toxic than previously Thought - Contributed By: Institute for Science in Society (2002).

net (26) - <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/exonet/24d-captan/Atrazine-ext.html>

EXTEONET - Extension Toxicology Network, "Atrazine", (1993).

net (27) - <http://www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodegre.htm>

UETA, J.;PEREIRA N.L.;SHUHAMA,I.K.;CERDEIRA,A.L.; "Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação microrganismos degradadores do herbicida atrazina"

net(28) - <http://www.expsep.co.uk/SCFmore.htm>

net(29) - <http://sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/0287>

GOMES, J; DICK, D. P. ; DE SOUZA, R. F. ; "Detecção do Herbicida Atrazina em um Combissolo Húmico"

Tabela A – Algumas técnicas de tratamento de solos contaminados existentes.

Natureza do Tratamento	Técnicas Existentes
<u>Barreiras</u>	Barreiras de contenção/Passivas Barreiras reactivas
<u>Técnicas biológicas</u>	Técnicas agrárias - designadas por " <i>land farming</i> " Eiras biológicas Bio-ventilação Bio-arrastamento Atenuação natural Bio-reabilitação <i>in-situ</i> Fito-remediação Compostagem Reactor biológico Bioremediação melhorada
<u>Técnicas fisico-químicas</u>	Ventilação do solo (SVE) Arrastamento Lavagem do solo Dehalogenação Extracção por solvente Solidificação/Estabilização Desorção térmica Vitrificação Redução/oxidação química Ventilação do solo termicamente melhorada Carbóno activo Extracção multi-fásica
<u>Técnicas térmicas</u>	Solidificação/ Estabilização Desorção Térmica Vitrificação Polimerização reversa Pirólise
<u>Outras técnicas</u>	Extracção com dióxido de carbono supercrítico Extracção com água supercrítica Oxidação com ultravioletas Tecnologia plasma Electrocinética Membranas Destruição corona Electroacústica Extracção por microondas

Tabela B – Tipo de contaminantes tratados por algumas técnicas referidas no capítulo 1. (Tabela baseada na Revised Guidance Document for remediation of contaminated soils, 1998).

TÉCNICAS													
Tipo de contaminantes	Técnicas agrárias, Eiras biológicas	Lavagem de solos Ex-situ	Lavagem de solos In-situ	Extração Com solvente	Solidificação Estabilização	Vitrificação	Desorção térmica a baixa temperatura	Desorção térmica a alta temperatura	Incineração	S V E	Arrastamento com ar	Decloração	Bio-Reabilitação *
Halogenados voláteis													
Halogenados semi-voláteis													
Não halogenados voláteis													
Hidrocarbonetos													
Pesticidas													
Inorgânicos (metais)													

- Eficiência demonstrada; - Eficiência potencial.

* bio-reabilitação – depende de muitas condições entre as quais as concentrações de contaminantes (ex: petrolíferos < 50 000ppm é eficaz mas acima deste valor é ineficaz).

Tabela C – Comparação económica de processos de remediação para solos ou sedimentos contaminados com PCBs e PAHs [adaptado de (Tavalarides et al., 1999)]

TÉCNICA	ESTADO*	CUSTO (Euro/m³)	REFERÊNCIA
Extracção supercrítica	L/ P	198-318 SFE + SCWO	Tavalarides et al., 1999
Desorsão Térmica	C	82-312	Caruana, 1997
Extracção Líquida	P	205-959	Meckes et al., 1997
Incineração	C	>> 295	GAO/RCD 1996 EPA Report 1993
Oxidação com água supercrítica	L	162,4-261 SFE + SCWO	Tavalarides et al., 1999
Decloração química	P	287-295,2	Caruana, 1997
Bioremediação	L	205-202,5	Caruana, 1997

*L= laboratorial, P= piloto, C= comercial,

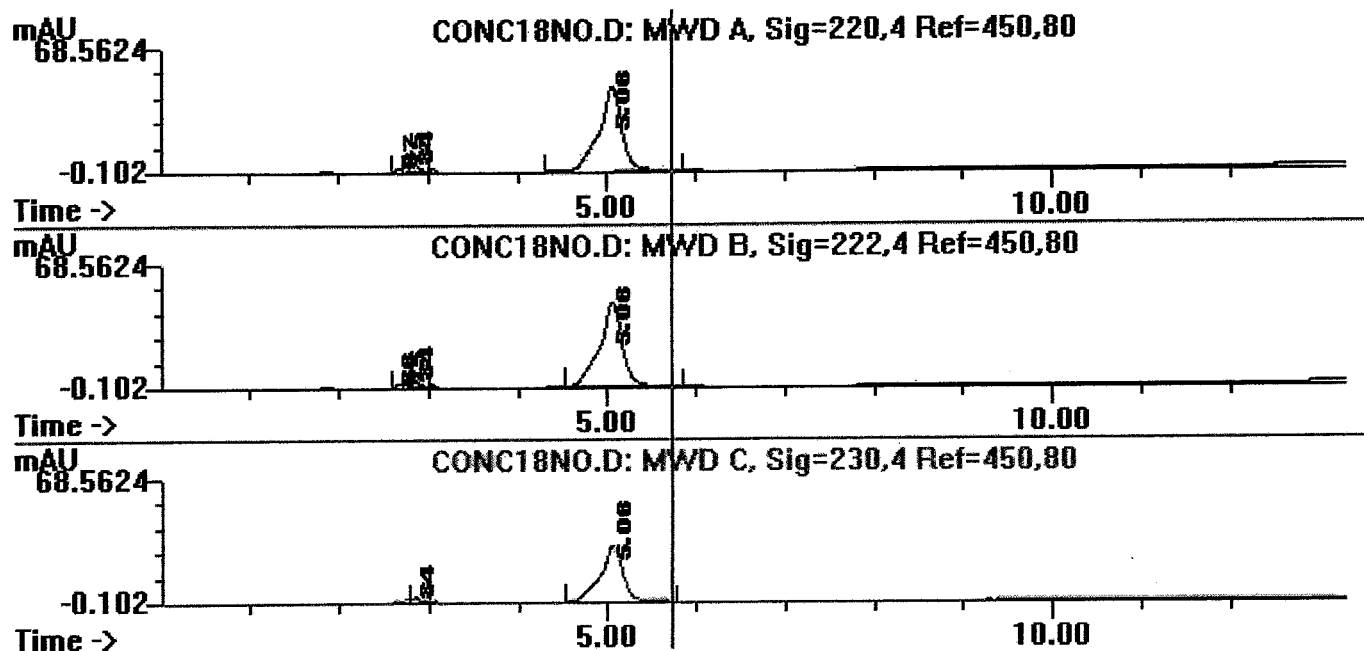


Figura D.1. – Figura de uma injeção (“corrida”) no equipamento de análise HP 1050 nos três comprimentos de onda inicialmente seleccionados.

Condições de Operação:

(8/2) MeOH/H₂O, $q = 0,7$ ml/min, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$, Conc $\sim 5,0$ mg/L (dissolvida em MeOH puro)

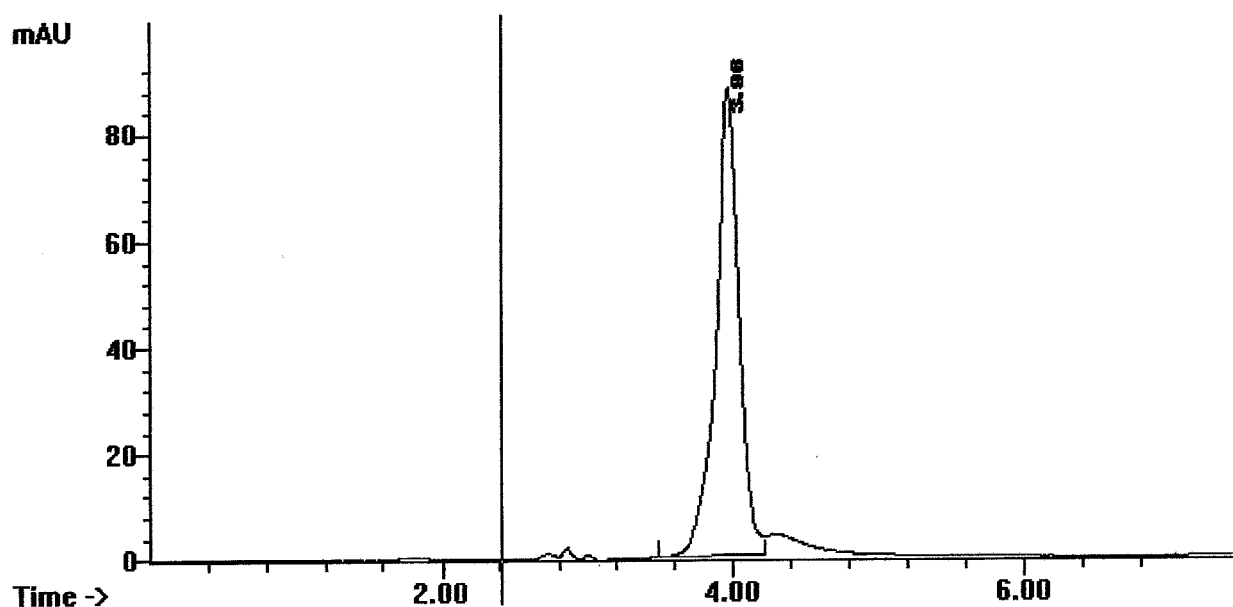


Figura E.1. – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação:

(90/10) (v/v) MeOH/H₂O, $q = 0,7$ ml/min, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$, Conc~5,0 mg/L (dissolvida em MeOH)

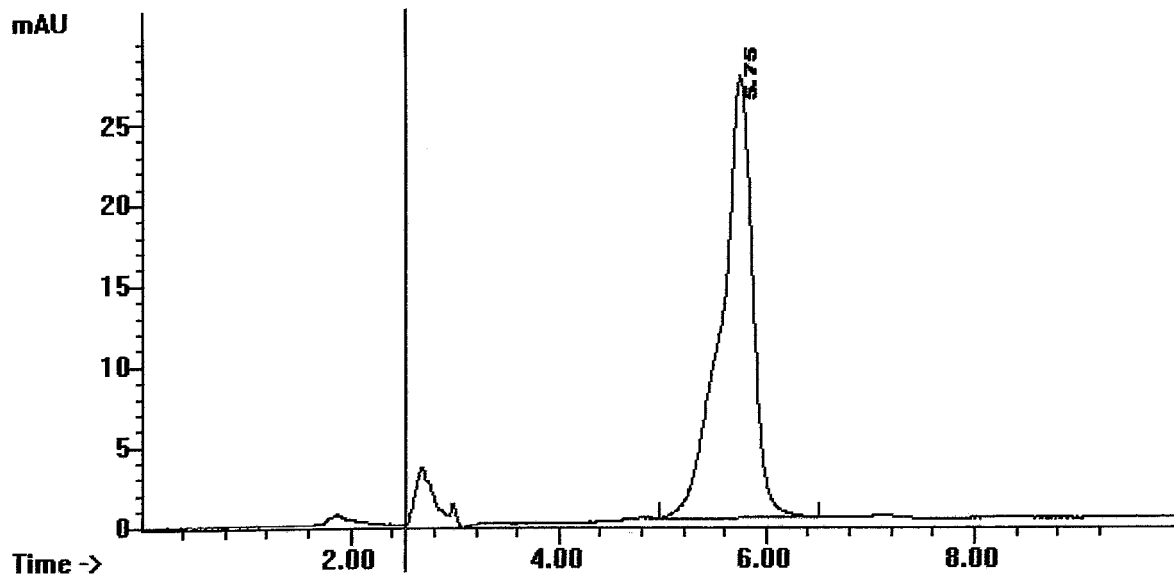


Figura E.2. – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação:

(85/15) (v/v) MeOH/H₂O, $q = 0,7$ ml/min, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$, Conc~1,0 mg/L (dissolvida em MeOH)

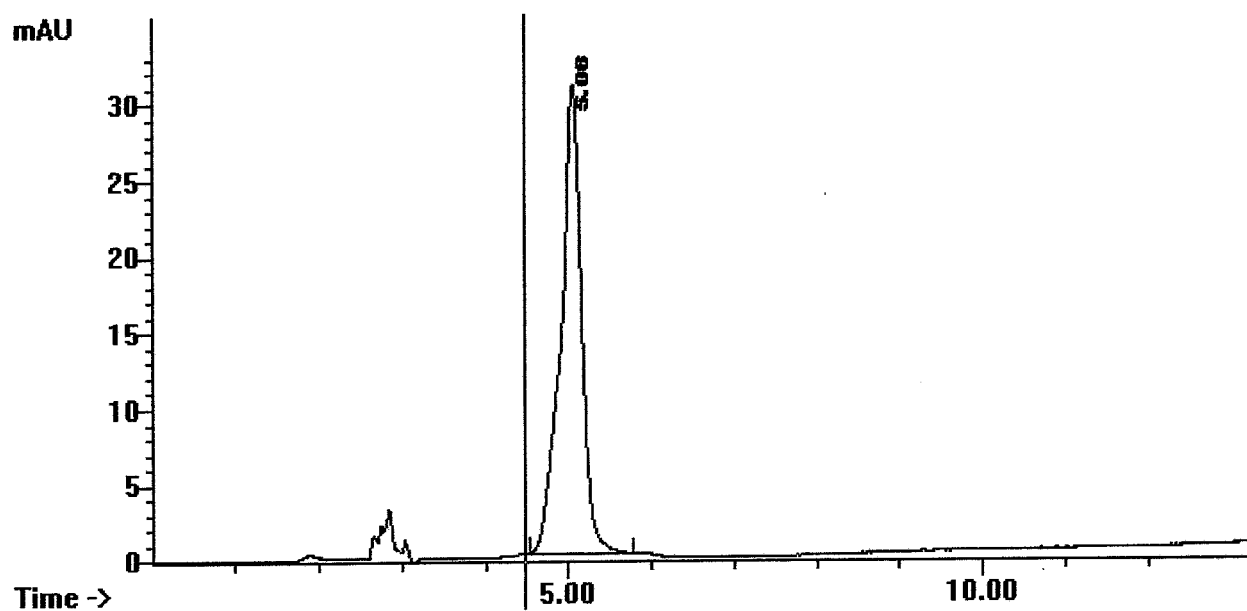


Figura E.3. – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação:

(80/20) (v/v) MeOH/H₂O, $q = 0,7$ ml/min, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$, Conc $\sim 1,0$ mg/L (dissolvida em MeOH)

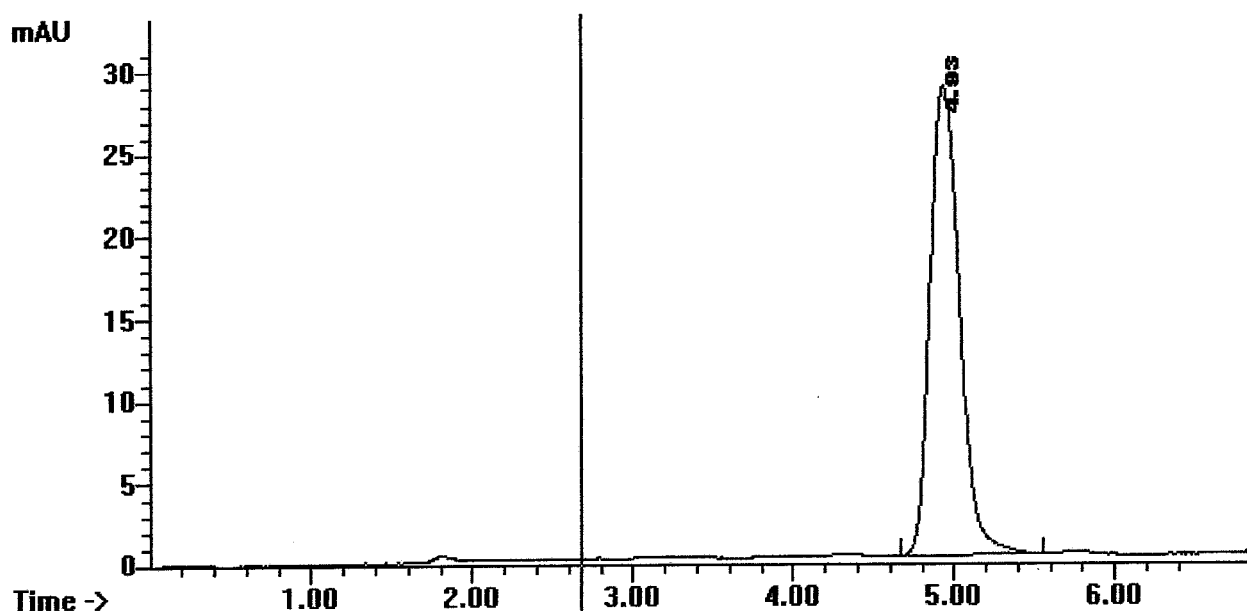


Figura F.1. – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação: (80/20) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0,7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (eluente igual ao solvente puro)

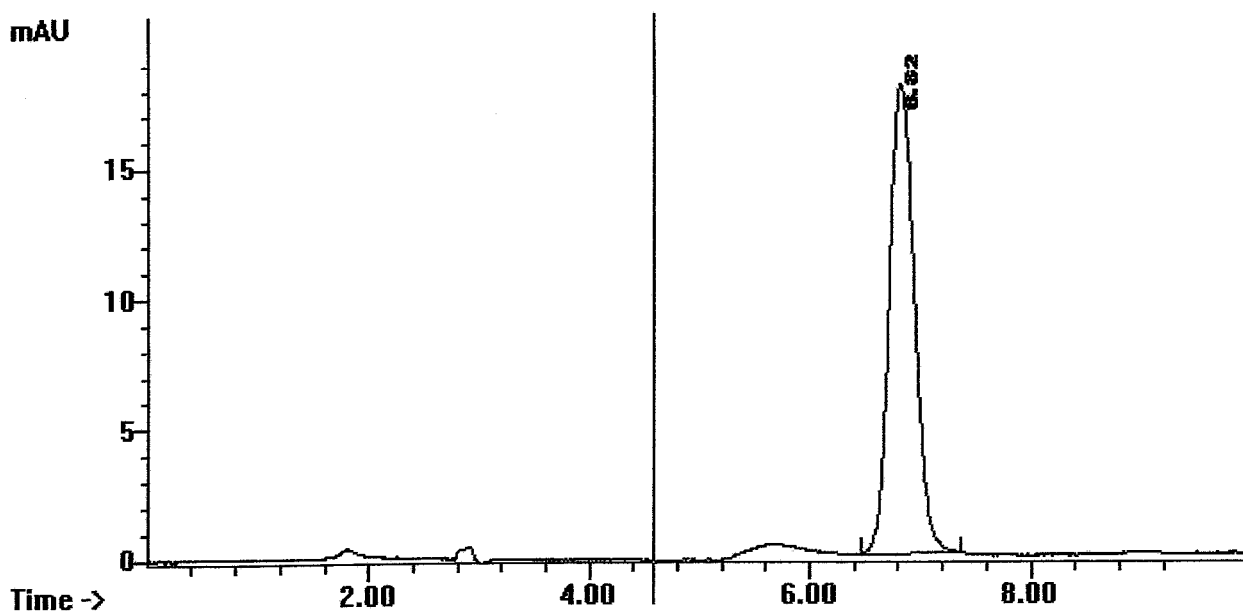


Figura F.2. – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação: (70/30) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0,7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (eluente igual ao solvente puro)

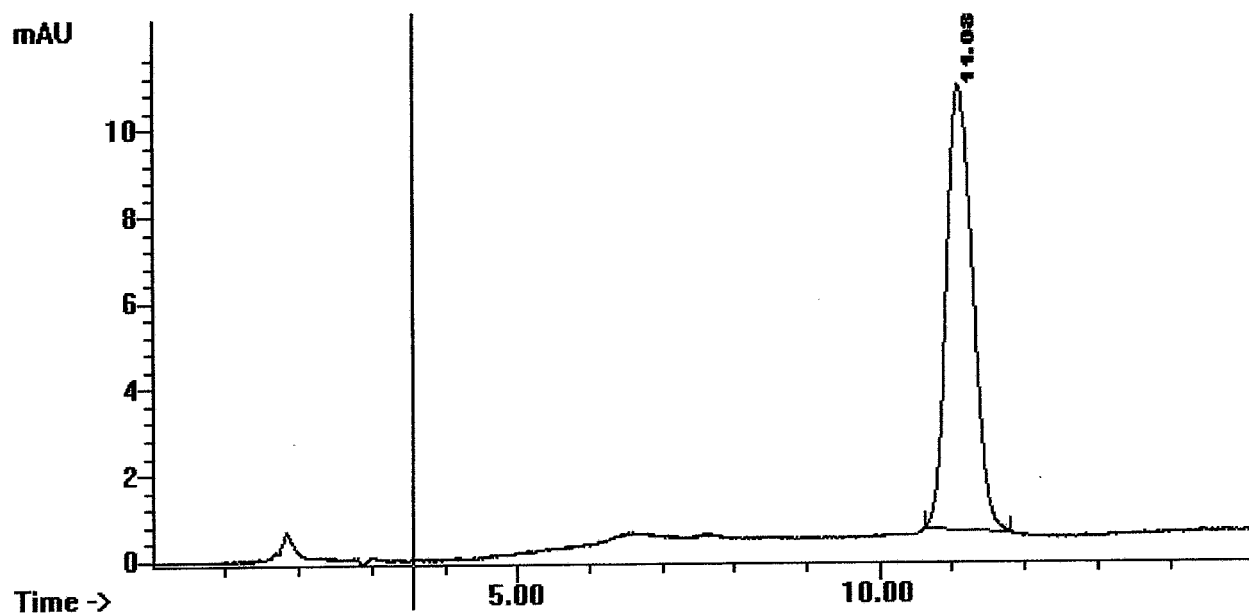


Figura F.3. – Figura de uma injeção (“corrida”) de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação: (60/40) (v/v) MeOH/H₂O, q= 0,7 ml/min, T=24±2°C, Conc~1,0 mg/L (eluente igual ao solvente puro)

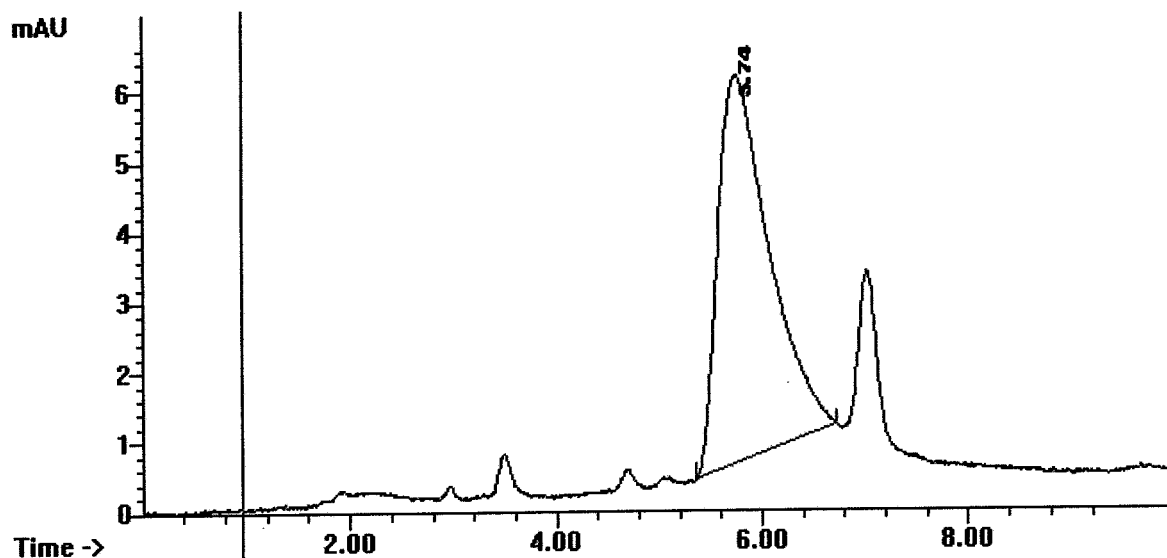


Figura G.1. – Figura de uma injeção de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação: (70/30) (v/v) MeOH/H₂O, $q = 0,7$ ml/min, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$, Conc~20,0mg/L (solvente MeOH puro)

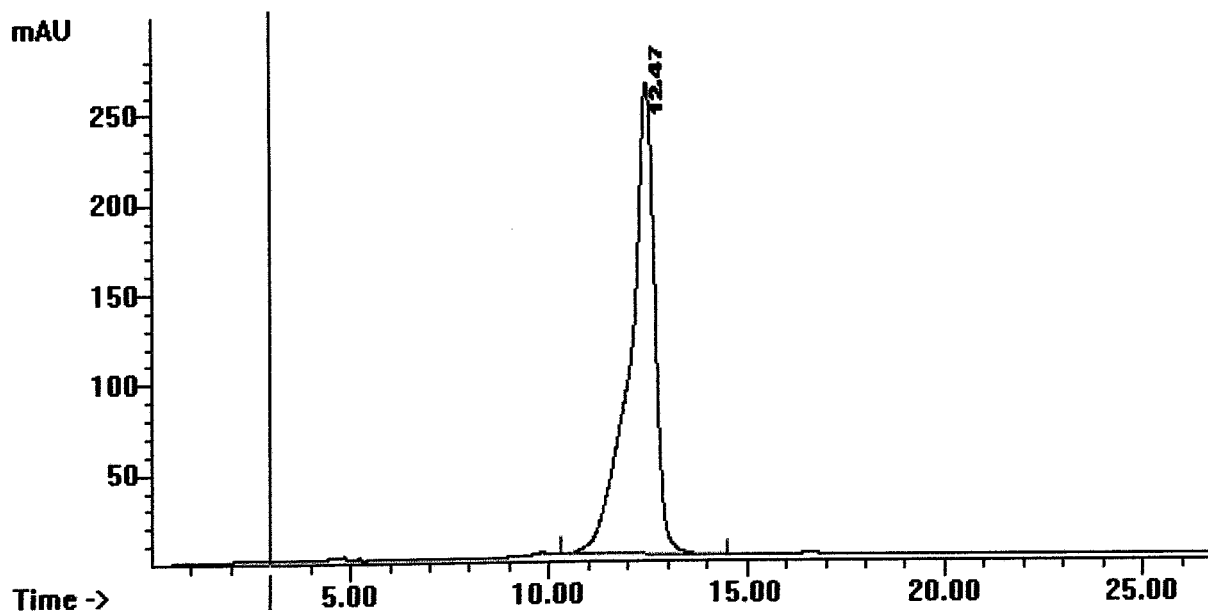


Figura G.2. – Figura de uma injeção de atrazina de concentração conhecida aos 230nm.

Condições de Operação: (70/30) (v/v) MeOH/H₂O, $q = 0,5$ ml/min, $T = 24 \pm 2^\circ\text{C}$, Conc~20,0 mg/L (solvente MeOH puro)

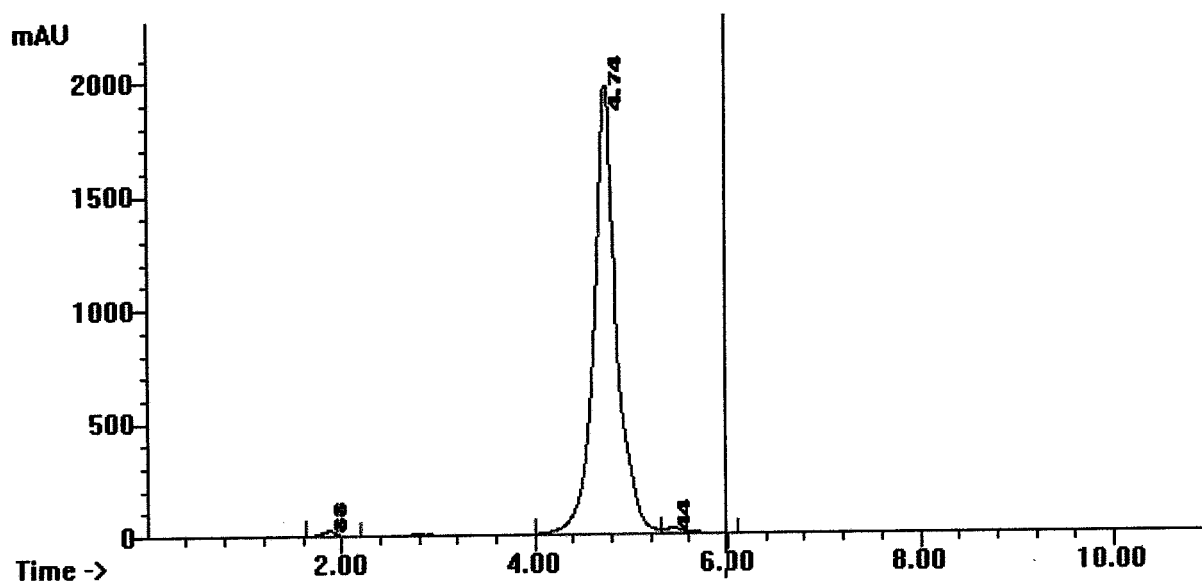


Figura H.1. – Figura de uma injeção (“corrida”) de extracto para detectar a presença da atrazina (de concentração desconhecida) aos 230nm.

Condições de operação: $Q=0,7\text{ml/min.}$, $T=30^\circ\text{C}$, eluente= $80/20$ [(v/v)(MeOH/H₂O)]
 $T_R = 4,74$ (pequena variação no T_R tabelado (5,056), devido a temperatura de 30°C).

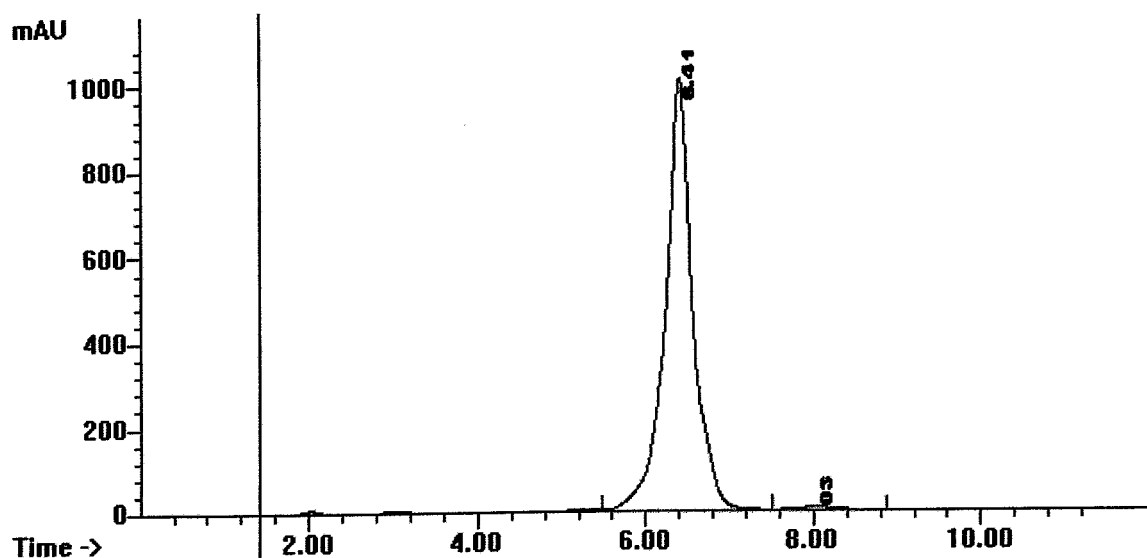


Figura H.2. – Figura de uma injeção (“corrida”) de extracto para detectar a presença da atrazina (de concentração desconhecida) aos 230nm.

Condições de operação: $Q=0,7\text{ml/min.}$, $T=30^\circ\text{C}$, eluente= $70/30$ [(v/v)(MeOH/H₂O)]
 $T_R=6,41$ (pequena variação no T_R tabelado (7,088), devido a temperatura de 30°C).

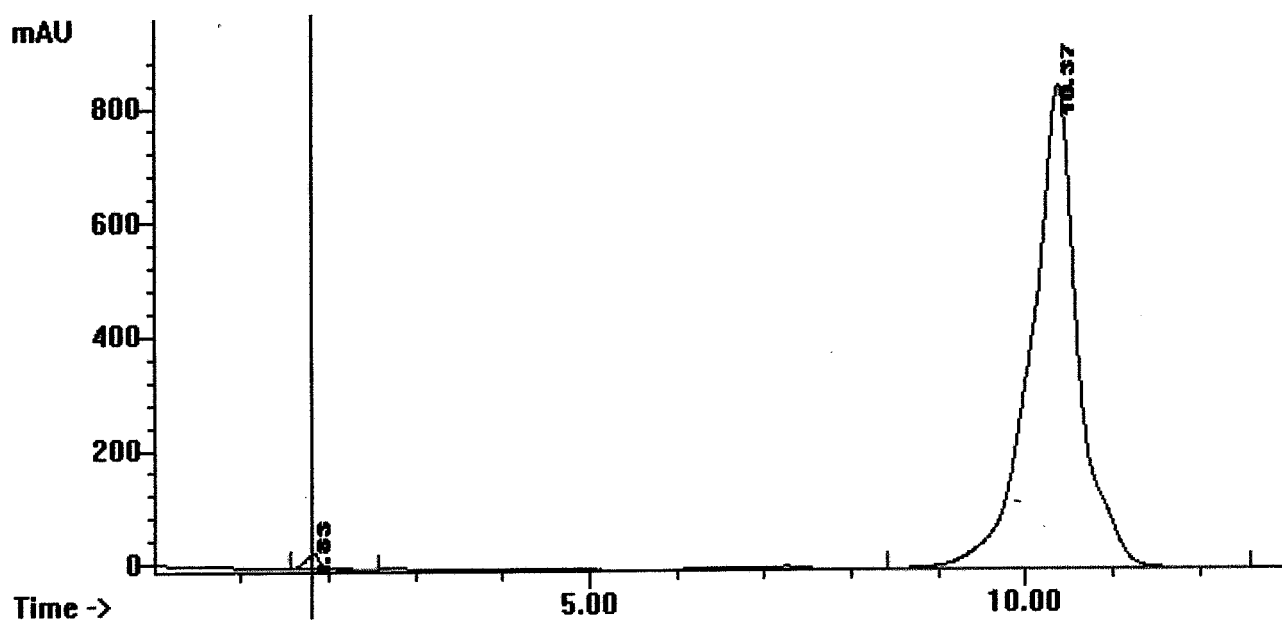


Figura H.3. – Figura de uma injeção (“corrida”) de extracto para detectar a presença da atrazina (de concentração desconhecida) aos 230nm.

Condições de operação: $Q=0,7\text{ml/min.}$, $T=30^{\circ}\text{C}$, eluente=60/40 [(v/v)(MeOH/H₂O)]
 $T_R=10,37$ (pequena variação no T_R tabelado (11,756), devido a temperatura de 30°C).

Tabela I.1- Descrição da Preparação das soluções concentradas usadas para a técnica analítica.

Solução	Pesagem (mg)	Valor real (98% de pureza)	Volume de diluição (ml)	Valor da concentração final (mg/L)
S _{M1}	52,2 ±0,01	51,156	50±0,06	1023,12
S _{M2}	51,7 ±0,01	50,666	50±0,06	1013,32
S _{M3}	55,4±0,01	54,292	50,2±0,06	1081,513944

Tabela I.2- Descrição da preparação das soluções concentradas usadas para a impregnação da areia.

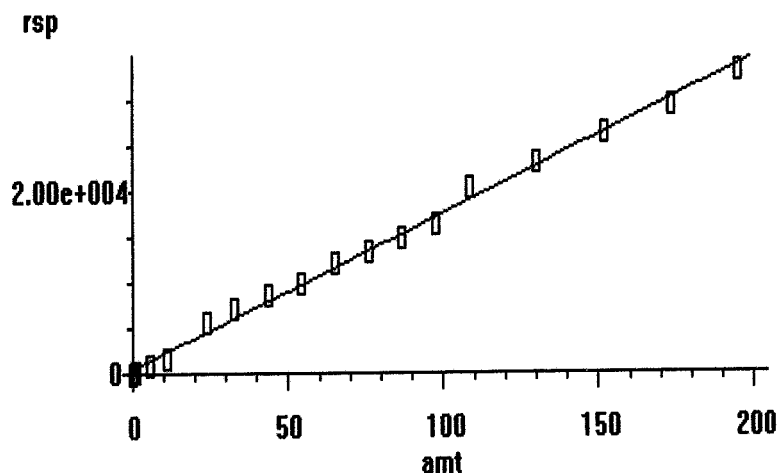
Experiência	Solução	Pesagem (mg)	Valor real (98% de pureza)	Volume de diluição (ml)	Valor da concentração final (mg/L)
1	S ₁	30,34±0,01	29,7332	10±0,0025	2973,32
2	S ₂	33,60±0,01	32,928	10±0,0025	3292,80
3	S ₃	35,27±0,01	34,5846	10±0,0025	3564,60

Tabela I.3- Descrição pesagem das areias usadas para simular a matriz sólida.

Experiência	Areia (0,25-0,3 mm) (g)	Areia (1-2 mm) (g)	Total (g)	% (0,25-0,3 mm)	% (1-2 mm)
1	107,2609 ±0,1	21,5607 ±0,01	128,9116	83,20	16,80
2	102,09312 ±0,1	20,37433 ±0,01	122,4675	83,36	16,64
3	90,3165±0,1	25,15554± 0,01	115,47204	78,215	21,785

Tabela J.1 – Preparação das soluções usadas para construção da curva de calibração.

Nível	Pipetado da solução S_{M3}	Volume Final (balão -Classe A)	Concentração Final
1	10 µl ± 0,38 µl	100 ml± 0,40	0,1081513944
2	20 µl ± 0,38 µl	50 ml± 0,06	0,4326055776
3	25 µl ± 0,38µl	25 ml± 0,04	1,081513944
4	50 µl ± 0,40µl	10ml± 0,025	5,40756972
5	50µl ± 0,40µl	5 ml± 0,025	10,81513944
6	220 µl ± 3,0 µl	10 ml± 0,025	23,79330677
7	300 µl ± 3,0 µl	10 ml± 0,025	32,44541832
8	400µl ± 3,0 µl	10 ml± 0,025	43,26055776
9	500µl ± 6,0 µl	10 ml± 0,025	54,0756972
10	600µl ± 6,0 µl	10 ml± 0,025	64,89083664
11	700µl ± 6,0 µl	10 ml± 0,025	75,70597608
12	800 µl ± 0,05 µl	10 ml± 0,025	86,52111552
13	900µl ± 6,0 µl	10 ml± 0,025	97,336245496
14	500µl ± 6,0 µ	5 ml± 0,025	108,1513944
15	600µl ± 6,0 µl	5 ml± 0,025	129,7816733
16	650 µl ± 6,0 µl	5 ml± 0,025	140,5968127
17	700µl ± 6,0 µl	5 ml± 0,025	151,4119522
18	800µl ± 6,0 µl	5 ml± 0,025	173,042231
19	900µl ± 6,0 µl	5 ml± 0,025	194,6725099
20	400µl ± 3,0 µl	2 ml	216,3027888

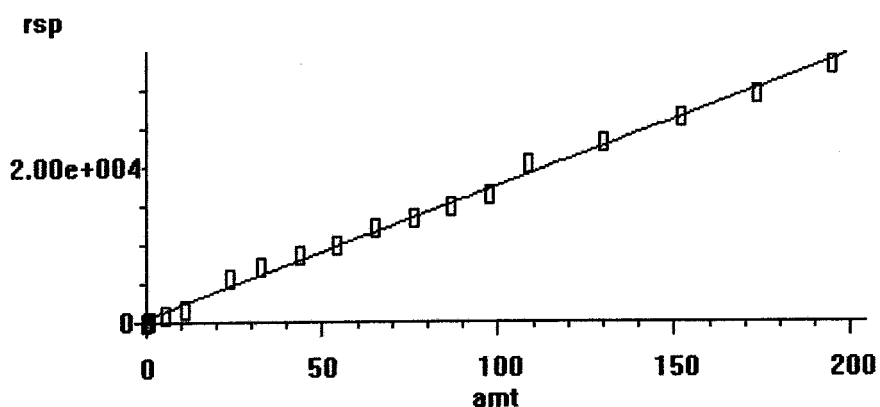


Amount	Response
0.10815000	56.01744086
0.43261000	181.73513553
1.08150000	247.42608070
5.40760000	950.32546520

$$rsp=171(amt)+563$$

$$r^2 = 0.996$$

Figura J.1 – Recta de calibração Interna do HPLC a incluir ordenada na origem



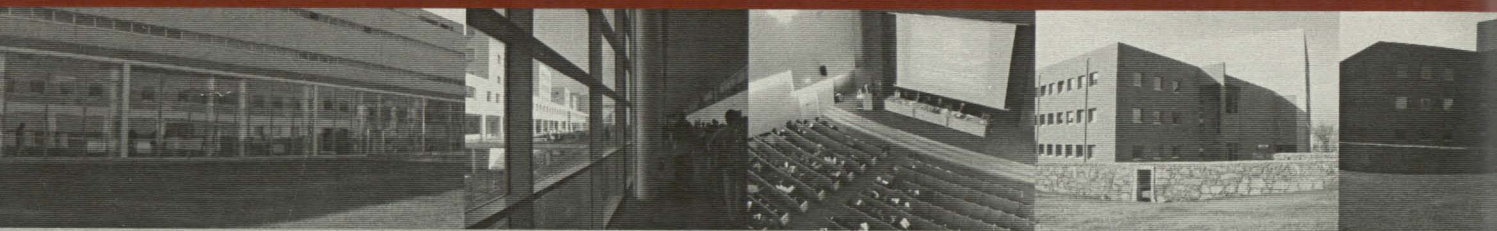
Amount	Response
0.10815000	56.01744086
0.43261000	181.73513553
1.08150000	247.42608070
5.40760000	950.32546520

$$rsp=171(amt)+636$$

$$r^2 = 0.996$$



Figura J.2 – Recta de calibração do HPLC com intercepção na origem das coordenadas.



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000078217