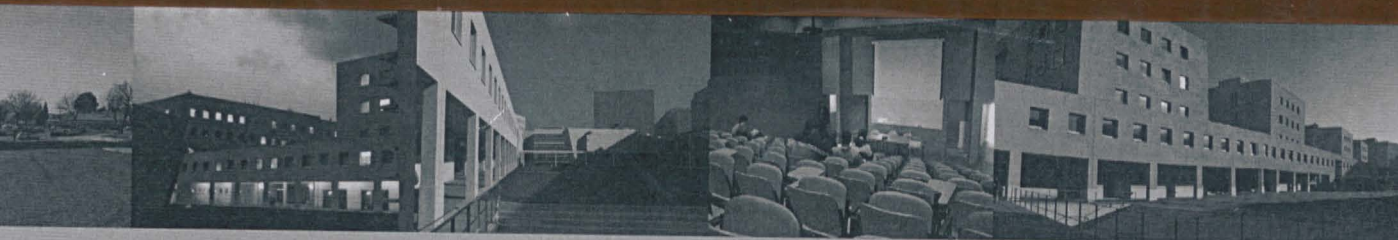




Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Maria Aurora Soares da Silva

Extracção por Solventes *In-Pulp* de Solos Contaminados com Compostos Orgânicos



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de
Engenharia

**EXTRACÇÃO POR SOLVENTES *IN-PULP* DE SOLOS
CONTAMINADOS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Maria Aurora Soares da Silva

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE**

Orientador: Prof. Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Co-orientação: Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos

**PORTO
2003**

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	I
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
AGRADECIMENTOS	XVII

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

	1
1.1 O SOLO PORTUGUÊS	2
1.2 SOLOS CONTAMINADOS	4
1.3 MECANISMOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS.	6
1.3.1 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES	7
1.4 TECNOLOGIAS DE REABILITAÇÃO DE SOLOS	7
1.4.1 EXTRACÇÃO DE VAPOR E "ARRASTAMENTO IN-SITU"	8
1.4.2 ELECTROCINÉTICA	9
1.4.3 BIO-REABILITAÇÃO	9
1.4.3.1 Bioventilação	10
1.4.3.2 Eiras Biológicas	10
1.4.3.3 Técnicas agrárias	11
1.4.4 DESSORÇÃO TÉRMICA A BAIXA TEMPERATURA	12
1.4.5 FITO-REABILITAÇÃO	13
1.4.6 PROCESSOS QUÍMICOS DE REABILITAÇÃO	13
1.4.7 LAVAGEM DE SOLOS	14
1.4.8 EXTRACÇÃO POR SOLVENTES	14
1.4.8.1 Algumas aplicações industriais	16
1.5 COMPARAÇÃO DA APLICABILIDADE DAS VÁRIAS TECNOLOGIAS	18
1.6 SELECÇÃO DA TÉCNICA DE REABILITAÇÃO DE SOLOS	19
1.7 SELECÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES	20
1.7.1 PROPRIEDADES FÍSICAS	20
1.7.2 CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS	21
1.7.2.1 Toxicidade e ecotoxicidade do trimetilpentano	22
1.7.2.2 Toxicidade e ecotoxicidade do xileno	22
1.7.2.3 Toxicidade e ecotoxicidade do naftaleno	23
1.7.2.4 Toxicidade e ecotoxicidade do hexadecano	23
1.8 CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS DA MISTURA EXTRACTANTE	23
1.9 SUPORTE ANALÍTICO - CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA	25

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.1 RECOLHA E PREPARAÇÃO DO SOLO	29
2.2 PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	29
2.2.1 DETERMINAÇÃO DO PH	29
2.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE A GRANEL	29
2.2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO	30
2.2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA	31
2.2.5 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SOLO	31
2.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO	32
2.4 REAGENTES	32
2.5 DIAGRAMA TERNÁRIO	33
2.6 CONTAMINAÇÃO DO SOLO	33
2.7 PROCESSO DE EXTRACÇÃO DOS CONTAMINANTES DO SOLO	33
2.9 DESTILAÇÃO	35
2.10 ENSAIOS DE DESSORÇÃO	35

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1 CARACTERÍSTICAS DO SOLO	37
3.2 DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO	39
3.2.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	39
3.2.2 VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DO MÉTODO ANALÍTICO	41
3.2.3 ESTUDOS DE PRECISÃO E REPETIBILIDADE	42
3.2.4 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO	43
3.3 DIAGRAMA TERNÁRIO	43
3.4 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS CONTAMINANTES	44
3.5 OPTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA EXTRACTANTE.	47
3.6 ESTUDOS DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO	52
3.6.1 ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRACÇÃO.	52
3.6.2 ESTUDO DA RELAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO	56
3.6.3 INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CONTACTOS	57
3.7 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO SOLO	58
3.7.1 INFLUENCIA DA GRANOLUMETRIA	58
3.7.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO	60
3.8 REGENERAÇÃO DO SOLVENTE	61
3.9 ESTUDOS DE DESSORÇÃO	64
3.10 PROPOSTA DE APLICAÇÃO	65

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES	67
4 CONCLUSÕES	68

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
-----------------------------------	-----------

ANEXO A

Desenvolvimento Analítico	77
----------------------------------	-----------

ANEXO B

Diagrama de Fases	87
--------------------------	-----------

ANEXO C

Estudos no Solo	89
------------------------	-----------

C1 Estudo da Concentração de Contaminantes no Solo	90
--	----

C2 Estudo da Influência da Composição da Mistura Extractante	93
--	----

C3 Cinética de Remoção	98
------------------------	----

C4 Dados Relativos ao Estudo da Relação Sólido – Líquido	103
--	-----

C5 Estudo da Influência das Propriedades do solo	107
--	-----

ANEXO D

Destilação	110
-------------------	------------

ANEXO E

Estudos de Dessorção	113
-----------------------------	------------

RESUMO

A existência de solos contaminados é um facto indiscutível e ambientalmente preocupante, que tem movimentado esforços da comunidade técnica e científica, no sentido da procura de soluções para a sua reabilitação.

O objectivo deste trabalho foi explorar a possibilidade da utilização da técnica de extracção por solventes *in pulp* para a reabilitação de solos contaminados com produtos de origem petrolífera.

Começou-se por proceder ao estudo da miscibilidade de sistemas ternários constituídos por acetato de etilo-acetona-água. Estas misturas tornam-se interessantes por serem compostas por solventes pouco agressivos em termos ambientais e, para várias composições mássicas formarem uma fase única o que permite um contacto mais eficiente com o solo.

Os poluentes considerados foram o 2,2,4-trimetilpentano, o xileno, naftaleno e o hexadecano. O controlo analítico foi efectuado por cromatografia em fase gasosa.

Estudou-se a cinética de extracção, a influência da relação solo/mistura extractante, e a eficiência da utilização de contacto único ou de vários contactos no processo de extracção. A influência do teor de matéria orgânica e da granulometria do solo foram também avaliadas.

Efectuaram-se ainda estudos de regeneração do solvente por destilação.

Os resultados obtidos são promissores e indicam que a extracção por solventes *in pulp* é aplicável a hidrocarbonetos aromáticos, poliaromáticos e lineares.

ABSTRACT

The existence of contaminated soils is an undeniable and environmentally distrustful fact which has moved the efforts of the scientific and technical communities searching solutions for their remediation.

The main objective of this research work is to exploit the possibility of using the solvent in-pulp extraction technique for the remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons.

As first, it was studied the miscibility of ternary systems constituted by ethyl acetate – ketone – water. These mixtures are interesting because they are constituted by solvents with low environmental aggressiveness, and especially because for a range of compositions they form a single phase mixture, which allows a more efficient contact with the soil.

The following contaminants were selected: 2,2,4-trimethylpentene, xylene, naphthalene and hexadecane. The analytical control was done by gas phase chromatography.

The research focus on the kinetics of the extraction, on the effect of the extractant/soil phase ratio and on the efficiency of using a single or multiple contact on the extraction yield. The effect of some soil parameters such as the organic matter content and the grain size distribution were also assessed.

The solvent regeneration by distillation was also appraised.

The global results are promising and they show that the solvent in-pulp extraction process is a feasible technical option for the remediation of aromatic, polyaromatic and linear hydrocarbons.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1- Distribuição da ocupação do solo Português	2
Figura1.2 – Contaminação de um solo e aquífero por hidrocarbonetos	5
Figura 1.3 - Vias de exposição humana a uma contaminação de um solo	6
Figura 1.4 – Representação esquemática de extracção de vapor e arrastamento in-situ.	8
Figura 1.5 - Diagrama esquemático do processo de electrocinética	9
Figura 1 6 – Esquema de reabilitação de um solo por bioventilação.	10
Figura1.7- Esquema de um sistema de reabilitação de solos por eiras biológicas.	11
Figura1.8 - Unidade de dessorção térmica a baixa temperatura.	12
Figura 1.9 – Representação esquemática da extracção por solventes.	14
Figura 1.10 – Fórmulas de estrutura dos contaminantes utilizados	20
Figura 1.11 - Representação esquemática de um cromatógrafo gasoso	25
Figura 2 1 – Diagrama de fluxo do procedimento experimental	34
Figura 3.1 - Distribuição granulométrica do solo	37
Figura 3.2 Diagrama de classificação segundo as normas americanas	38
Figura 3.3 - Cromatograma de uma mistura padrão dos contaminantes com uma concentração individual de aproximadamente 200 mg/L e respectivos tempos de retenção.	39
Figura 3.4- Curvas de calibração do Trimetilpentano(A), Xileno(B), Naftaleno(C), Hexadecano(D)	40
Figura 3.5 – Diagrama trifásico experimental acetato de etilo - acetona – água	44
Figura 3.6 – Resultados obtidos na determinação da concentração inicial	45
Figura 3.7 - Concentração dos contaminantes ao longo do mês de Setembro e início de Outubro	46
Figura 3.8 – Pontos ensaiados para estudo da remoção.	48

Figura 3.9 – Variação da percentagem de remoção com o tempo de contacto	53
Figura 3.10 – Variação da taxa de remoção dos contaminantes em ordem ao tempo	
A)xileno, B) naftaleno C) hexadecano.	54
Figura 3.11 – Variação da taxa de remoção dos contaminantes em ordem ao logaritmo do tempo A)xileno, B) naftaleno C) hexadecano.	55
Figura 3.12 – Percentagem de remoção obtida para diferentes volumes da solução extractante.	56
Figura 3.13 – Variação da remoção obtida com o número de contactos	57
Figura 3.15 – Classes granulométricas estudadas.	58
Figura 3.16 - Remoções obtidas para diferentes granulometrias do solo.	59
Figura 3.17 – Distribuição granulométrica da areia.	60
Figura 3.18 - Destilação da mistura extractante	61
Figura 3.19 - Concentração dos contaminantes antes e depois da destilação.	63
Figura 3.20 – Isotérmicas de dessorção do Xileno (A), Naftaleno (B) hexadecano (C) a 25 °C	64
Figura 3.21 – Diagrama proposto para instalação de extracção por solventes (destilação total do extractante)	65
Figura 3.22 – Diagrama proposto para instalação de extracção por solventes (destilação fase orgânica do extractante)	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Características dos solos incluídos na superfície agrícola de Portugal Continental (REA, 1999)	3
Tabela 1.2 – Inventariação de solos potencialmente contaminados em 1998	4
Tabela 1.3 – Remoções obtidas pela mistura acetato de etilo-acetona-água	16
Tabela 1.4 – Zonas do solo susceptíveis de serem reabilitadas em cada alternativa tecnológica	18
Tabela 1.5 - Classes de compostos aos quais é aplicável as principais tecnologias de reabilitação de solos contaminados	19
Tabela 1.6 - Algumas propriedades físicas dos contaminantes	21
Tabela 1.7 – Algumas propriedades físicas da acetona, acetato de etilo e água	24
Tabela 1.8 – Classificação da toxicidade segundo a EPA	24
Tabela 1.9 – Aplicação de alguns detectores	26
Tabela 3.1 - Características do solo utilizado	37
Tabela 3.2 – Classificação dos constituintes do solo segundo a distribuição granulométrica (LNEC, 1987)	38
Tabela 3.3 – Resultados do estudo de linearidade da análise cromatográfica	40
Tabela 3.4 – Parâmetros estatísticos associados às curvas de calibração	41
Tabela 3.5 – Estudos de precisão	42
Tabela 3.6 - Ensaio de recuperação	43
Tabela 3.7 - Resultados da determinação analítica da contaminação inicial.	45
Tabela 3.8 – Composição dos pontos estudados.	47
Tabela 3.9 – Percentagens de remoção obtidas em diversos pontos do diagrama trifásico.	49
Tabela 3.10 – Resultados experimentais utilizados.	50
Tabela 3.11 - Coeficientes do Plano de Regressão	50
Tabela 3.12 – Intervalos de confiança a 95% para os coeficientes do Plano de Regressão	51

Tabela 3.13 – Resíduos	51
Tabela 3.14– Variação da percentagem remoção com o tempo de contacto	52
Tabela 3.15 – Variação da percentagem de remoção com o volume de extractante utilizado.	56
Tabela 3.16 – Remoções obtidas para várias granulometrias	59
Tabela 3.17 –Características da areia utilizada.	60
Tabela 3.18 – Remoções obtida na areia e no solo	61
Tabela 3.19 - Concentração dos poluentes na mistura extractante	62
Tabela 3.20 - Resultados obtidos na destilação	62
Tabela A1-Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Trimetilpentano	79
Tabela A2 -Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Xileno	79
Tabela A3 - Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Naftaleno	80
Tabela A4- Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Hexadecano	80
Tabela A5 - Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do Trimetilpentano	82
Tabela A6 - Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do Xileno	82
Tabela A7 – Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do Naftaleno	83
Tabela A8 - Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do hexadecano	83
Tabela A9 - Parâmetros do estudo de linearidade	84
Tabela A10 - Intervalos de confiança para o declive e ordenada na origem para um nível de confiança de 95%	84
Tabela A11 - Limites de detecção	85
Tabela A12- Ensaio de repetibilidade	86
Tabela A13- Ensaio de precisão intermédia	86

Tabela A14 - Ensaio de recuperação para concentração ≈ 500 mg/L	87
Tabela A15 - Ensaio de recuperação para concentração ≈ 250 mg/L	87
Tabela A16 - Ensaio de recuperação para concentração ≈ 100 mg/L	87
Tabela B1 Valores utilizados para a construção do diagrama trifásico acetato de etilo acetona água os valores	88
Tabela C1.1- Dados relativos à determinação da concentração inicial	90
Tabela C1.2 - Dados relativos à determinação da concentração inicial	91
Tabela C1.3- Dados relativos à determinação da concentração inicial	91
Tabela C1.4 - Dados relativos à avaliação da concentração inicial dos contaminantes ao longo do tempo	92
Tabela C 2.1 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto A (100% acetato de etilo)	93
Tabela C 2.2 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto B (100% água)	94
Tabela C2.3 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto C (40% acetona, 10% água, 50% acetato de etilo)	94
Tabela C2.4 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto D (40% acetona, 30% acetato de etilo, 30% água)	95
Tabela C 2.5 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto E (40% acetona, 20% acetato de etilo, 40% água)	95
Tabela C 2.6 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto F (50% acetona, 40% acetato de etilo, 10% água)	96
Tabela C 2.7 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto G (60% acetona, 20% acetato de etilo, 20% água)	96
Tabela C 2.8 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto H (100% acetona)	97
Tabela C3.1 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=0,5 min)	98
Tabela C3.2- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=1min)	98
Tabela C3.3 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=2min)	99
Tabela C 3.4- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=5 min)	99
Tabela C 3.5- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=10min)	100
Tabela C3.6 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=15 min)	100

Tabela C3.7 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=30min)	101
Tabela C3.8 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=70min)	101
Tabela C3.9 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=120min)	102
Tabela C4.1 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=25mL)	103
Tabela C4.2 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=50mL)	103
Tabela C4.3 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=75mL)	104
Tabela C4.4 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=100mL)	104
Tabela C4.5 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=200mL)	105
Tabela C4.6 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (2 vezes 25 mL)	105
Tabela C4.7 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (3 vezes 25 mL)	106
Tabela C4.8 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (4 vezes 25 mL)	106
Tabela C 5.1 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção grossa (2-1mm)	107
Tabela C5.2 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção média (1-0,5 mm)	107
Tabela C5.3 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção fina (<0,5 mm)	108
Tabela C5.4 - Dados relativos ao cálculo da remoção em areia	108
Tabela C5.5 - Dados relativos ao cálculo da remoção no solo (ensaio de comparação)	109
Tabela D1 -Determinação da concentração dos contaminantes no extractante recolhidos dos ensaios anteriores	111
Tabela D2 - Determinação da concentração dos contaminantes na fase orgânica e aquosa após a destilação.	111
Tabela D2 - Determinação da concentração dos contaminantes na fase orgânica e aquosa após a destilação (repetição)	112
Tabela E1 - Determinação da concentração inicial dos contaminantes para os ensaios de desorção.	114
Tabela E2.1 - Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorvida para o xileno	114

Tabela C3.7 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=30min)	101
Tabela C3.8 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=70min)	101
Tabela C3.9- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=120min)	102
Tabela C4.1- Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=25mL)	103
Tabela C4.2- Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=50mL)	103
Tabela C4.3 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=75mL)	104
Tabela C4.4 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=100mL)	104
Tabela C4.5 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=200mL)	105
Tabela C4.6 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (2 vezes 25 mL)	105
Tabela C4.7 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (3 vezes 25 mL)	106
Tabela C4.8 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (4 vezes 25 mL)	106
Tabela C 5.1 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção grossa (2-1mm)	107
Tabela C5.2 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção média (1-0,5 mm)	107
Tabela C5.3- Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção fina (<0,5 mm)	108
Tabela C5.4 - Dados relativos ao cálculo da remoção em areia	108
Tabela C5.5- Dados relativos ao cálculo da remoção no solo (ensaio de comparação)	109
Tabela D1-Determinação da concentração dos contaminantes no extractante recolhidos dos ensaios anteriores	111
Tabela D2 - Determinação da concentração dos contaminantes na fase orgânica e aquosa após a destilação.	111
Tabela D2 - Determinação da concentração dos contaminantes na fase orgânica e aquosa após a destilação (repetição)	112
Tabela E1- Determinação da concentração inicial dos contaminantes para os ensaios de desorção.	114
Tabela E2.1 - Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorvida para o xileno	114

Tabela E2.2 - Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorbida
para o naftaleno 115

Tabela E2.3 - Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorbida para o
Hexadecano 115

LISTA DE SÍMBOLOS

% f_{co} – Teor em carbono orgânico (%)

a - Ordenada na origem

$A_{amostra}$ – Área média do pico cromatográfico do composto a determinar

$A_{padrão}$ – Área média do pico cromatográfico do composto a determinar numa solução padrão

b - Declive

BCF- factor de bioconcentração

BEST - Tratamento de extracção para solos húmidos (Basic Extractive Sludge Treatment)

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno

$C_{amostra}$ – A concentração a determinar

COVs – Compostos orgânicos voláteis

$C_{padrão}$ – Concentração do padrão

CPC - Capacidade de Permuta Catiónica

DPR- Desvio padrão relativo (%)

DR - Diário da República

ECD - Detector de captura electrónica (Electron Capture Detector)

EDTA – Ácido etilenodiaminatetracético

EPA –Agência Americana de protecção ambiental (Environmental Protection Agency)

f- Factor de diluição

FID - Detector de ionização de chama (Flame Ionization Detector)

FPD - Detector fotométrico de chama (Flame Photometric Detector)

H – Constante de Henry (atm.m³/mol)

h - Tempo em horas

IARC- Agência internacional de investigação sobre o cancro (International Agency for Research on Cancer)

IC - Intervalo de confiança

IPCP – Programa internacional de segurança química (International Program on Chemical Safety)

IRIS – Sistema integrado de informação de risco (Integrated Risk Information System)

K_{oc} - Coeficiente partilha com o carbono orgânico

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

LC₅₀ – Concentração de composto que provoca a morte de metade da população exposta

LD₅₀ – Quantidade de composto que provoca a morte de metade da população exposta

LEEP- Processo de extracção de baixo consumo energético (Low Energy Extraction Process)

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

m - Massa

M – Molaridade

Min. – Tempo em minutos

Mm – Massa molecular (g/mol)

m_s – Massa de solo (g)

m_{sf} – Massa de solo final (g)

m_{si} – Massa de solo inicial (g)

mst - Massa de solo total

n - Número de ensaios

°C- grau centígrado

OSHA – Indicações de saúde ocupacional para perigos químicos (Occupational Health Guidelines for Chemical hazards)

p.a.- Para análise

PAHs- Hidrocarbonetos Poliaromáticos

PCBs - Bifenis policlorados

Pe – Ponto de ebulição

Pv – Pressão de vapor (mmHg)

R – Coeficiente de correlação

REA- Relatório do Estado do Ambiente

s – Solubilidade em água (g/L)

S_{av} - Desvio padrão da ordenada na origem

S_b - Desvio padrão do declive

SCOV_s - Compostos orgânicos semi voláteis

$S_{y/x}$ – Parâmetro estatístico

t - Distribuição t student

TCD – Detector de condutividade térmica (Thermal Conductivity Detector)

TNRCC- Comissão de conservação dos recursos naturais do Texas (Texas Natural Resource Conservation Commission)

USACE- Corpo de engenharia do exercito americano (USA Army Corps of Engineers)

V – Volume, Volt

V_a – Volume gasto para titular a amostra (mL)

V_b - Volume gasto para titular o ensaio em branco (mL)

V_e - Volume de extracto

x_i – Valor da concentração do padrão

X_m – Valor médio da concentração

Y_{cal} – Valores calculados por cada concentração com base no ajuste linear

Y_l – Valores das áreas obtidos experimentalmente

ρ – Densidade relativa à água a 4°C

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antônio Fiúza por quem nutro grande estima e admiração, quero agradecer as horas, que mesmo não as tendo sempre arranjou para colocar o seu saber à disposição da realização deste trabalho.

À Doutora Cristina Matos pelas preciosas recomendações que fez, e pelo carinho com que sempre me tratou, o meu muito obrigado.

Aos meus colegas do laboratório (GRAQ) quase sempre bem dispostos mas sempre encorajadores.

Aos meus amigos por todos os bons momentos que passamos juntos, e por me terem feito rir numa das alturas mais tristes da minha vida. Um beijo especial para a Fátima e o Eduardo, o que vocês fizeram não tem preço.

À minha família agradeço o apoio que sempre me proporcionou, vocês são todos únicos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da humanidade na busca de melhores condições de vida, conduziu através dos séculos à exploração e consequente alteração dos recursos naturais. A poluição da água, ar e solo tornam-se assim assuntos de primeira linha nas preocupações da sociedade.

A revolução industrial marca o início de uma era de utilização intensiva de recursos naturais nomeadamente do solo. Durante longos anos actuou-se como se o solo fosse um recurso inesgotável, sendo vulgar a deposição descontrolada de resíduos, os derrames de produtos químicos e o uso intensivo de fertilizantes e pesticidas. Existe actualmente uma preocupação ambiental e cívica que conduziu à mobilização da sociedade para as questões da natureza e do desenvolvimento sustentável.

Este trabalho foca essencialmente os problemas da poluição dos solos e da sua reabilitação.

1.1 O SOLO PORTUGUÊS

O solo é uma matriz complexa constituída por partículas minerais, matéria orgânica, água e ar. É o suporte da biosfera terrestre, interagindo com os sistemas hídricos e atmosféricos. Fornece o suporte e nutrientes à vegetação essenciais ao curso normal de toda a existência viva à face da terra.

Segundo o Relatório do Estado do Ambiente (REA) de 1999 a ocupação do território nacional (Figura 1.1) distribui-se da seguinte forma: área agrícola 39%, área florestal 35%, área urbana 9% e área utilizada para outros fins 17% (REA, 1999). As diferentes utilizações do solo são um factor importante a considerar enquanto potenciais geradores de pressão no próprio solo e nos sectores económicos que dele dependem.

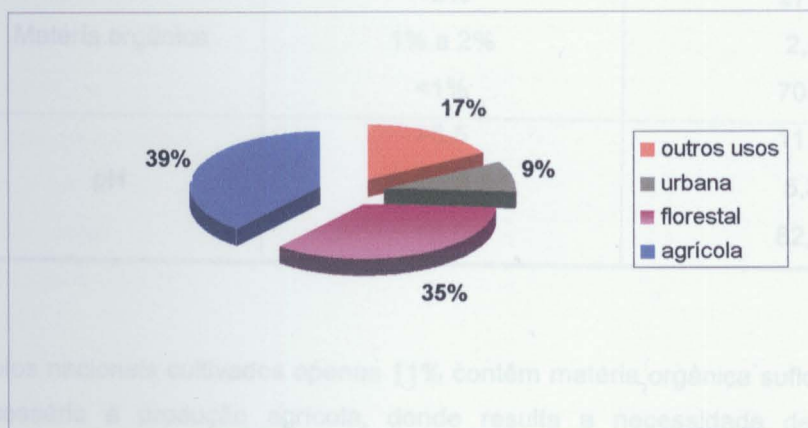


Figura 1.1- Distribuição da ocupação do solo Português

Os valores apresentados para a ocupação do território português no Relatório do Estado do Ambiente de 2001 são 80% de área verde, floresta 36% e agricultura 44% sendo os restantes 20% ocupados por área construída, a maior parte dela em perímetro urbano (REA, 2001).

As características do solo são fundamentais para a sua aptidão para a produção agrícola. Em Portugal continental cerca de 95,7% dos solos apresentam capacidade de permuta catiónica (CPC) média a baixa e 88,2% um pH inferior ao ideal para o crescimento da vegetação (REA, 1999). O facto do solo ser ácido facilita a lixiviação de compostos químicos e nutrientes para as camadas inferiores da litosfera, contribuindo para a contaminação das águas subterrâneas.

A matéria orgânica é uma importante fonte de nutrientes, essencial à actividade biológica normal do solo mas, também, um factor importante de agregação das partículas, minorando assim a erosão. De referir também que a matéria orgânica exerce influência na capacidade de imobilização e decomposição de xenobióticos.

Relativamente aos teores de matéria orgânica o solo Português é pouco fértil, contendo apenas 27% do território níveis considerados médios ou altos. Algumas características do solo Português encontram-se resumidas no Tabela 1.1 (REA, 1999).

Tabela 1.1 – Características dos solos incluídos na superfície agrícola de Portugal Continental (REA, 1999)

	Valores de referência Altos, médios e baixos	Superfície agrícola (%)
CPC	>20	4,2
	10 a 20	70,2
	<10	25,5
Matéria orgânica	>2%	27,5
	1% a 2%	2,2
	<1%	70,4
pH	>6,5	11,8
	5,5 a 6,5	5,3
	<5,5	82,9

Dos solos nacionais cultivados apenas 11% contêm matéria orgânica suficiente e 57% o fósforo necessário à produção agrícola, donde resulta a necessidade de recorrer a fertilizantes. No entanto o consumo de fertilizantes em Portugal 69 kg/ha, encontra-se muito aquém da média europeia que é de 128 kg/ha (REA, 1999) sendo um dos países que menos fertilizantes usa por área de solo arável. No entanto este valor pode induzir em erro já que em

zonas de exploração agrícola intensiva, como o vale do Tejo os valores são muito elevados atingindo níveis preocupantes (REA, 1999).

No que respeita à utilização de pesticidas em Portugal no ano de 1998 venderam-se em Portugal cerca de 14 toneladas de produtos fitofarmacêuticos de onde se destacam os herbicidas com uma contribuição de 73% (REA,1999). Estes valores colocam o país na quarta posição no consumo de pesticidas na Europa ocidental sendo apenas ultrapassado pela Holanda, Bélgica e Luxemburgo.

1.2 SOLOS CONTAMINADOS

A incorporação accidental ou propositada de resíduos sólidos ou líquidos no solo pode apresentar riscos de toxicidade para a saúde do Homem. São várias as actividades económicas responsáveis pela contaminação dos solos.

De acordo com o Instituto Nacional de Resíduos, os problemas de solos contaminados em Portugal estão relacionados com um desenvolvimento industrial insustentável, com a deposição descontrolada de resíduos, com manuseamento ou armazenamento impróprios de substâncias perigosas e com o uso excessivo de adubos e pesticidas.

Foi efectuada uma inventariação de locais potencialmente contaminados pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC) em 1998, sendo contabilizados mais de dois mil sítios entre lixeiras, locais de deposição selvática, extracção mineira, indústria e outras actividades. Resultados mais detalhados deste trabalho apresentam-se na Tabela 1.2 (LNEC,1998).

Tabela 1.2 – Inventariação de solos potencialmente contaminados em 1998

Locais Potencialmente Contaminados	nº de locais
Estações de compostagem	5
Lixeiras controladas	8
Aterros sanitários	13
Outros locais	70
Actividades mineiras	107
Lixeiras	302
Locais de deposição de resíduos industriais	1800

Perante este cenário é fácil imaginar que durante longos anos toneladas de resíduos estiveram em contacto com o solo e promoveram a lixiviação de contaminantes para o solo e

para os lençóis freáticos. A deposição de resíduos industriais é responsável por cerca de 80% dos locais contaminados.

Note-se ainda que, segundo o Relatório do Estado do Ambiente a grande maioria dos locais potencialmente contaminados encontra-se na orla costeira principalmente junto à foz dos grandes rios (REA, 1999), o que aumenta a gravidade da situação, pois é no litoral que habita 60% da população (REA, 2001). No interior do país identificam-se alguns pontos relacionados essencialmente com a exploração mineira. Locais potencialmente contaminados como os postos de abastecimento de combustível não estão ainda avaliados. Os depósitos subterrâneos de combustível degradam-se permitindo fugas de matéria e provocando a ocorrência de concentrações elevadas de hidrocarbonetos nas áreas circundantes. Esta situação é ilustrada na Figura 1.2.

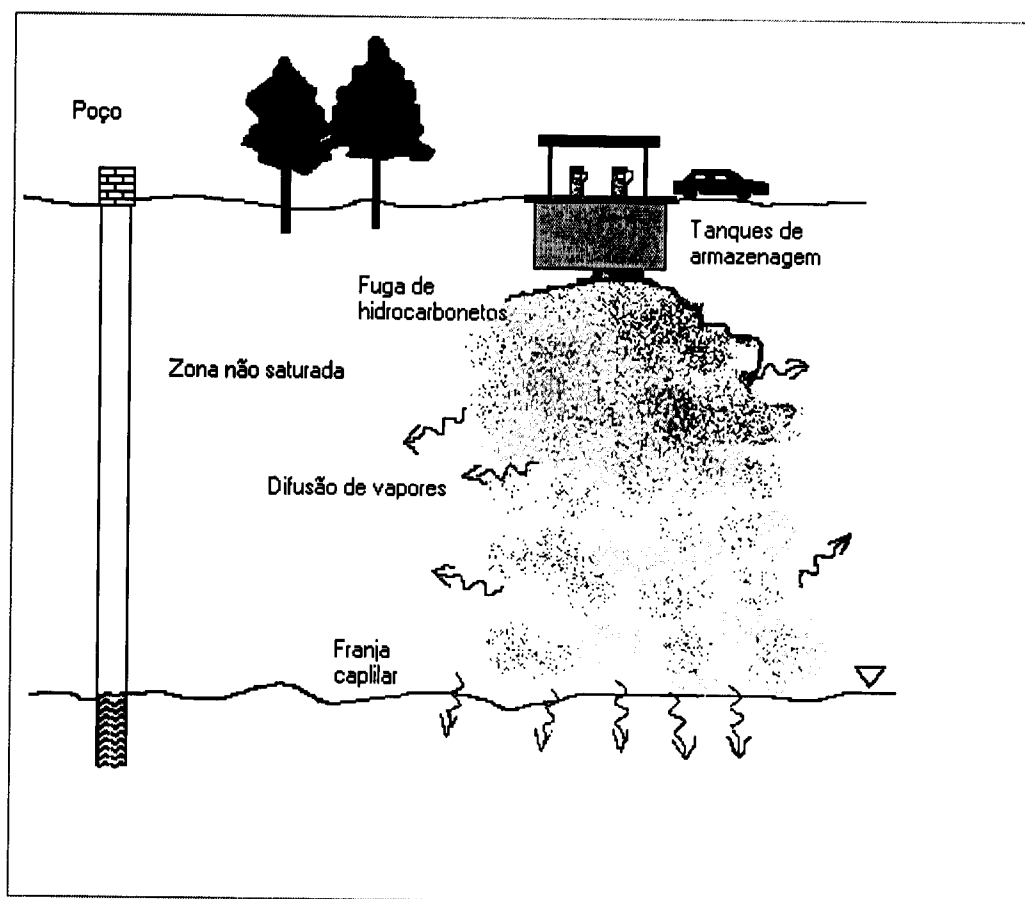


Figura 1.2 – Contaminação de um solo e aquífero por hidrocarbonetos

1.3 MECANISMOS DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

Quando ocorre a libertação no ambiente de substâncias estranhas ao meio ocorre uma contaminação. No caso particular dos solos a introdução de compostos estranhos à matriz do solo pode ocorrer directamente através de um derrame ou de forma indirecta por exemplo através da rega (Paralta, 2000) com águas contaminadas. Outro factor importante é a lixiviação de resíduos por acção das águas pluviais.

Se o solo apresenta uma permeabilidade baixa, o contaminante fica retido na área superficial mas se a permeabilidade do solo é elevada o contaminante vai migrar, podendo em muitos casos atingir os lençóis freáticos, pondo em risco a população que utiliza água subterrânea para consumo. Parte da contaminação pode ainda migrar pela fase gasosa do solo atingindo a superfície, ou ficar sorvida na fase sólida do solo. Todas estas condicionantes quer do solo, quer das propriedades do contaminante, condicionam a biodisponibilidade e a mobilidade da contaminação.

Eventualmente o contaminante entra em contacto com a população, quer por ingestão de água contaminada, ingestão directa de solo, por contacto dérmico ou respiratório ou ainda por via indirecta através da cadeia alimentar (Loehr, 1999), como se esquematiza na Figura 1.3.



Figura 1.3 - Vias de exposição humana a uma contaminação de um solo

Num trabalho de Bispo *et al*, estudos de toxicidade realizados em solos contaminados com Hidrocarbonetos Poliaromáticos (PAHs), compostos pouco solúveis, a água em contacto com o solo apresenta toxicidade moderada, enquanto extractos do solo apresentam níveis de toxicidade que podem ser até trezentas vezes superiores.

1.3.1 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES

A adsorção de contaminantes na fase sólida dos solos é determinante na contaminação dos solos, sendo fundamental a compreensão deste fenómeno para melhor estimar e compreender o transporte e destino de contaminantes no meio ambiental.

Os fenómenos de adsorção dividem-se normalmente em três categorias gerais: física, químicas e de permuta. Adsorção física é caracterizada pela existência de forças de atracção ou de Van der Waals. A existência de adsorção química é o resultado da interacção directa com um centro activo promovendo uma ligação mais forte que a anterior sendo dificilmente reversível. A adsorção por permuta envolve atracções electrostáticas entre o adsorvente e a superfície incluindo a permuta iónica (Sawyer, 1994; Noll, 1991).

Estes fenómenos condicionam o comportamento dos contaminantes no solo, já que se estamos perante fenómenos de adsorção extensa o contaminante terá a sua mobilidade diminuída, a biodisponibilidade também será menor, mas isso implica que as intervenções de reabilitação serão mais difíceis de implementar.

1.4 TECNOLOGIAS DE REABILITAÇÃO DE SOLOS

Em Portugal realizou-se em 1994 um estudo que posteriormente conduziu a uma grande acção de reabilitação nos terrenos onde foi construída a exposição mundial de 1998 sendo actualmente uma área comercial habitacional e de lazer. Segundo o Relatório do Estado de Ambiente de 1999 estavam previstas acções nos locais industriais pertencentes à Petrogal, e na lagoa da Palmeira. Os dois projectos encontravam-se ainda em fase de avaliação do grau de contaminação do solo e das águas.

Medidas como as anteriormente descritas serão obrigatoriamente mais comuns no futuro e mesmo que actuais pecam por tardias. Existem actualmente algumas tecnologias estabelecidas e comercialmente disponíveis para a reabilitação de solos contaminados. A escolha da técnica apropriada para a reabilitação de um local é uma tarefa complexa que depende de factores como as propriedades do solo, a existência de água subterrânea e a distância da superfície a que se encontra a contaminação, as propriedades dos compostos poluentes e o nível de poluição do solo. Existem ainda condicionantes de ordem económica e temporal, e é necessário ainda ter em atenção os níveis de descontaminação que se pretendem atingir. Apresentam-se de seguida algumas destas tecnologias, suas principais características e limites de aplicabilidade.

1.4.1 EXTRACÇÃO DE VAPOR E “ARRASTAMENTO *IN-SITU*”

Estas duas tecnologias têm por objectivo a transferência do contaminante da fase sólida e líquida para a fase gasosa, de onde é removido. A extracção de vapor aplica-se em manchas de contaminação acima do nível freático (EPA, 2001 A), enquanto o arrastamento *in-situ* aplica-se a áreas saturadas (Adams, 2003). As duas técnicas são muitas vezes complementares já que após provocar a transferência do contaminante da zona de infiltração por arrastamento *in-situ*, é necessário removê-lo da fase gasosa (Figura 1.4). A eficiência da extracção de vapor pode aumentar consideravelmente quando combinada com o arrastamento *in-situ* (Johnston, 2002).

Estas tecnologias aplicam-se a contaminações por compostos orgânicos voláteis e são condicionadas pelas propriedades do solo, nomeadamente pela permeabilidade, sendo apropriadas para areias e gravilha embora também possam ser utilizadas em solos mais compactos (EPA, 2001 A).

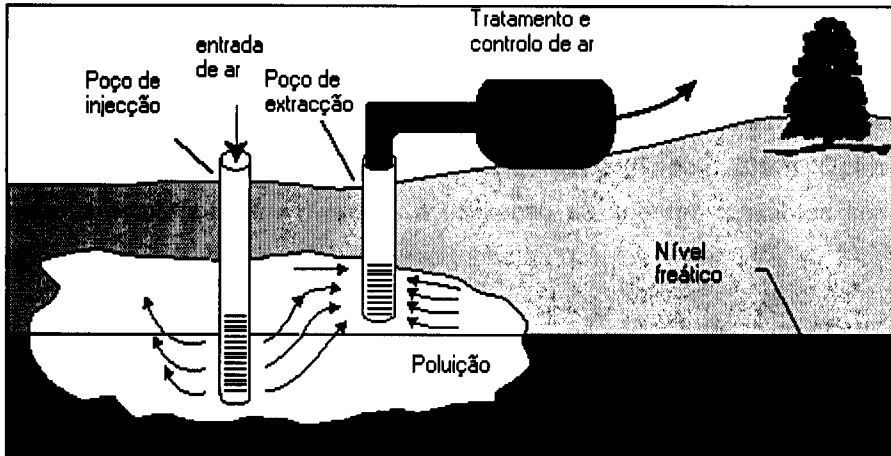


Figura 1.4 – Representação esquemática de extracção de vapor e arrastamento *in-situ*

O conteúdo de água no solo é também importante, pois condiciona a dessorção dos compostos diminuindo a eficiência do processo (Yeo, 1997). Outro aspecto interessante desta tecnologia é o facto de favorecer a bio-reabilitação, já que fornece oxigénio à flora microbiana autóctone, sendo a sua contribuição em alguns casos de 15% da remoção total obtida (Campalholo, 1995).

1.4.2 ELECTROKINETICA

O processo electroquímico ou electrocinética é uma tecnologia aplicada quase exclusivamente na reabilitação de solos contaminados com metais, embora possa ser aplicada a compostos orgânicos hidrófobos (She, 2003). A tecnologia baseia-se na aplicação de eléctrodos no solo que promovem a migração dos contaminantes até ao cátodo, como se representa na Figura 1.5.

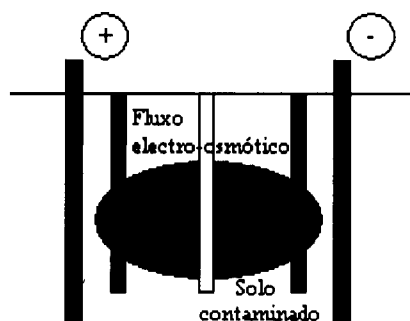


Figura 1.5 - Diagrama esquemático do processo de electrocinética

Esta tecnologia também é aplicada como meio de contenção para evitar a migração da contaminação para outros locais. O solo deve possuir uma humidade elevada de modo a permitir a condução da electricidade. O processo é também facilitado se este apresentar um pH baixo, podendo ser ajustado por adição de um ácido fraco (Reddy, 2003). Outra alternativa para aumentar a mobilidade dos metais é a utilização de agentes quelantes como o EDTA (Wong, 1997).

1.4.3 BIO-REABILITAÇÃO

A Bio-reabilitação baseia-se na degradação biológica dos contaminantes, transformando-os noutros compostos de estrutura mais simples (Loehr, 2001) geralmente, sob condições aeróbias. Este é um dos poucos grupos de tecnologias que possibilita a destruição de compostos, ou a sua transformação para formas menos tóxicas (Loehr, 2000). A grande desvantagem reside no facto de nem todos os compostos serem facilmente degradados em condições aeróbias, sendo a cinética da degradação anaeróbia lenta. O processo é limitado pelas necessidades dos microorganismos, sendo preciso garantir nutrientes e água. Outros factores como a temperatura, não podem ser controlados no local. No entanto estudos referem a possibilidade de crescimento microbiano e consequente bio-reabilitação em condições de temperatura críticas (Rike, 2003).

1.4.3.1 BIOVENTILAÇÃO

Esta tecnologia pode ser aplicada *in-situ* através do fornecimento de ar e nutrientes directamente ao solo (Figura 1.6). Apresenta a vantagem de poder ser aplicada sem grandes distúrbios no local podendo até ser efectuada em caves de edifícios (EPA, 1995).

As principais desvantagens são a possibilidade de certas concentrações de contaminantes serem tóxicas para a flora microbiana; não é aplicável se a permeabilidade do solo for muito baixa ou se este tiver uma grande percentagem de argila.

Nem sempre é possível atingir níveis de concentração final baixos (EPA, 1995), sendo a velocidade de remoção mais baixa se a contaminação estiver fortemente sorvida, por se tratar por exemplo de contaminação antiga, já que a biodisponibilidade diminui (Malina, 2000).

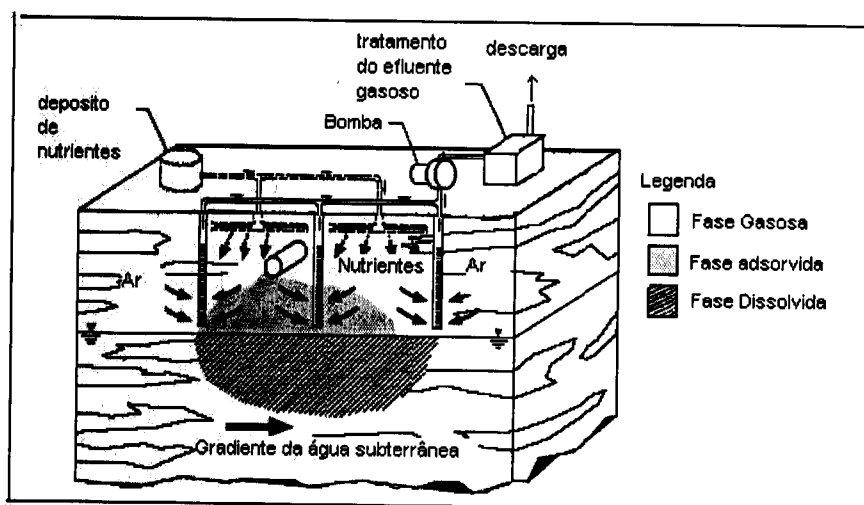


Figura 1 6 – Esquema de reabilitação de um solo por bioventilação

Esta tecnologia pode também ser adaptada para operar em condições anaeróbias diminuindo a percentagem de oxigénio na mistura gasosa (Mihopoulos, 2001; Shah, 2001).

1.4.3.2 EIRAS BIOLÓGICAS

As eiras biológicas (Figura 1.7) têm demonstrado capacidade de reduzir a concentração de praticamente todos os compostos de origem petrolífera. A fracção leve, mais volátil tende a ser removida por evaporação durante o arejamento, e só uma fracção é efectivamente degradada pela população microbiana.

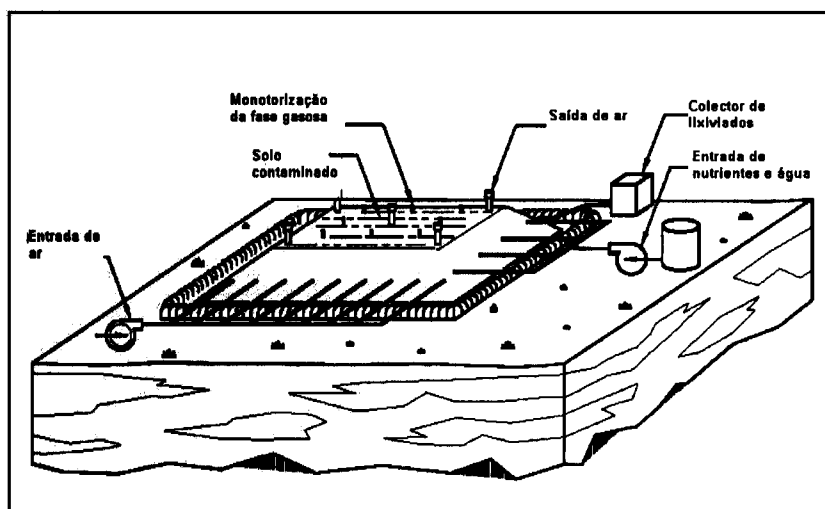


Figura 1.7- Esquema de um sistema de reabilitação de solos por eiras biológicas.

Este tipo de reabilitação apresenta a vantagem de ser eficiente para compostos com cinéticas de degradação lentas e poder ser construída em sistema fechado podendo haver controlo de emissões gasosas. As principais desvantagens são: ser difícil obter concentrações abaixo de 0,1 ppm e se existir uma contaminação simultânea de metais pesados estes podem inibir o crescimento microbiano (EPA, 1995).

1.4.3.3 TÉCNICAS AGRÁRIAS

As técnicas agrárias são uma tecnologia de reabilitação aplicável a compostos de origem petrolífera. Nesta técnica o solo contaminado é disposto em camadas finas e revolvido de modo a fornecer o oxigénio necessário à degradação aeróbia. Se necessário pode-se ainda adicionar nutrientes e água ao sistema. É também possível proceder à inoculação com microrganismos adaptados (Straube, 2003). Encontra-se na bibliografia disponível referências a remoções da ordem dos 99% para hidrocarbonetos de origem petrolífera (Ward, 2003) e 63% para PAHs totais (Picado, 2001).

O funcionamento é similar às eiras biológicas e apresenta as mesmas vantagens, mas comparativamente é necessário uma área maior para implantar o processo. Outra desvantagem prende-se com o facto de ser difícil controlar as emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) e poeiras (EPA, 1995).

1.4.4 DESSORÇÃO TÉRMICA A BAIXA TEMPERATURA

A dessorção térmica a baixa temperatura é uma tecnologia que utiliza o aquecimento para separar os contaminantes orgânicos do solo. O solo é previamente classificado e são excluídas as fracções mais grossas que podem necessitar de ser moídas. É posteriormente aquecido a uma temperatura suficiente para provocar a volatilização dos contaminantes, e arrefecido de seguida. A fase gasosa é encaminhada para uma unidade de tratamento, por exemplo, uma câmara de combustão, como se representa na Figura 1.8.

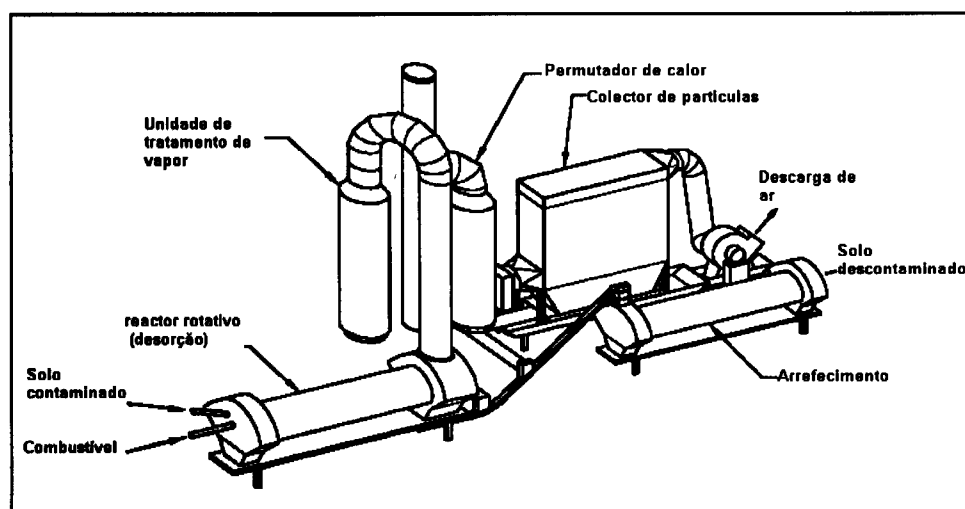


Figura1.8 - Unidade de dessorção térmica a baixa temperatura

Esta tecnologia apresenta diversas vantagens nomeadamente a rapidez do tratamento, existindo unidades capazes de tratar 25 toneladas de solo por hora; pode ser utilizada em solos muito contaminados sendo possível atingir concentrações da ordem dos ppb para alguns contaminantes. No entanto apresenta o custo acrescentado do transporte do solo para as instalações fixas e necessita de áreas consideráveis para as unidades móveis. Note-se ainda que a humidade é um factor problemático sendo por vezes preciso efectuar uma secagem prévia do solo a tratar (EPA, 1995). Esta tecnologia é normalmente aplicável a hidrocarbonetos qualquer que seja a sua complexidade, sendo mesmo aplicável a óleos de lubrificação. No entanto estudos piloto referem resultados promissores para pesticidas e compostos organoclorados (Sahle-Demessie, 2000).

1.4.5 FITO-REABILITAÇÃO

A fito-reabilitação aproveita a capacidade de algumas plantas de absorverem na sua estrutura compostos como metais e alguns orgânicos (Schnoor, 1997; Hue, 2002). A utilização de plantas apresenta também a vantagem de estimular o crescimento microbiano ajudando nos processos de bio-reabilitação (Paquin, 2002). Esta tecnologia pode ser aplicada a solos, sedimentos e lamas.

Utilizam-se normalmente plantas de elevada massa específica e de crescimento rápido. Esta técnica está condicionada pelo facto de não poder ser aplicada *in-situ* se a contaminação estiver localizada a uma profundidade elevada, visto só ser efectiva até onde chegam as raízes das plantas.

A capacidade de acumulação depende do contaminante mas pode atingir níveis tais que a planta após colhida tem de ser considerada um produto perigoso. Algumas limitações do processo são a lentidão, o facto de ser sazonal e poder existir transferência dos contaminantes para água subterrânea e atmosfera e especialmente para a cadeia alimentar (McCutcheon, 2000; Lee, 1999).

1.4.6 PROCESSOS QUÍMICOS DE REABILITAÇÃO

Os processos exclusivamente químicos aplicados à reabilitação de solos contaminados são relativamente raros quando se consideram implementações práticas, sendo em número muito elevado em variedade. Podemos distinguir os seguintes: processos de substituição e processos de oxidação

Nos processos de substituição pretende-se transformar os compostos contaminantes existentes numa forma tóxica, em formas substituídas diferentes cujas concentrações sejam aceitáveis numa perspectiva ambiental. Na maior parte dos casos os cloretos, ou outros halogenetos, são substituídos noutro grupo funcional convertendo o contaminante numa forma ambientalmente aceitável. São exemplos a transformação dos pesticidas existentes no solo (Felsot, 1996), e bifenis policlorados em óleos (DeFillippis, 1997), todos convertidos em clorobifenis substituídos.

Nos processos oxidativos os compostos orgânicos são oxidados sendo transformados noutros que tanto têm uma fracção de oxigénio superior, como inferior, relativamente ao composto inicial. A variação do estado de oxidação é provocada por vários métodos que incluem o reagente de Fenton e a radiação ultra violeta. É possível por estes processos tratar muitos tipos de contaminantes que vão do BTEX aos pesticidas, às dioxinas, às aminas, aos clorobenzenos, e ao trinitrotolueno (Anderson, 1995)

1.4.7 LAVAGEM DE SOLOS

O processo de lavagem de solos utiliza uma abordagem adaptada da indústria mineira (Esposito, 2002), que parte do pressuposto que os contaminantes existem numa fracção específica do solo (fracção inferior a aproximadamente 70 μm), de uma forma razoavelmente previsível. Utiliza técnicas tais como a crivagem mecânica, hidrociclones, e tratamento separado das areias e dos finos (Nann, 1999).

A lavagem é normalmente efectuada com água quente e é eficaz na remoção de alguns compostos orgânicos mas fundamentalmente é aplicada a solos contaminados com metais pesados (Kulman, 1999).

1.4.8 EXTRACÇÃO POR SOLVENTES

A extracção por solventes é um processo de reabilitação de solos que usa solventes orgânicos para extrair os contaminantes do solo, provocando a transferência dos poluentes da fase sólida para a fase líquida. O processo é descrito sumariamente na Figura 1.9 (EPA, 2001 b).

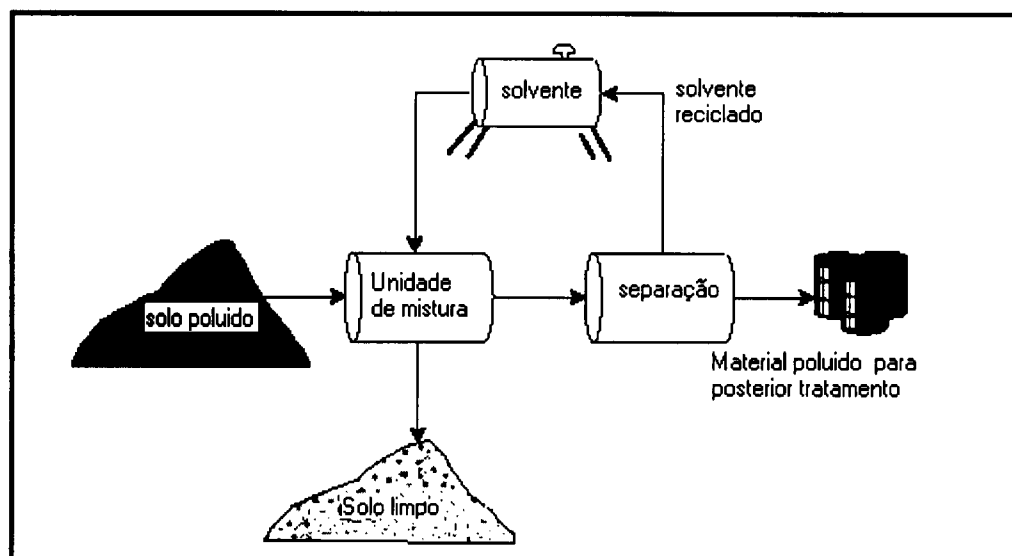


Figura 1.9 – Representação esquemática da extracção por solventes

Existem vários estudos publicados sobre esta tecnologia, onde se apresentam descrições da capacidade de diversas misturas para remover diversos contaminantes do solo.

Majid *et al* apresentam um estudo da capacidade da mistura hexano-acetona de remover PCBs (bifenis policlorados), atingindo níveis de remoção entre 89% para as partículas mais finas, microaglomerados e 94% para calibres entre 1-2 mm, com a mistura 5% acetona e 95% de hexano, sendo esta mistura capaz de remover mais 20% do que o hexano puro.

A reabilitação de solos contaminados com PAHs (Hidrocarbonetos Poliaromáticos) foi estudada por Khodadoust *et al*, tendo reportado estudos de vários solventes: etanol, 2-propanol, acetona, 1-pentanol e água. Os níveis de remoção mais elevados foram conseguidos com o 1-pentanol para o naftaleno sendo no entanto menos eficiente para PAHs com quatro anéis. As remoções conseguidas com o 1-pentanol, acetona e etanol são no entanto comparáveis não existindo diferenças significativas entre elas, tendo os autores optado por uma mistura de água-etanol-1-pentanol. Determinaram ainda um tempo de extracção óptimo de doze horas para uma remoção efectiva de 95% dos contaminantes.

A utilização de água quente a temperaturas da ordem dos 250 °C, em estado subcrítico, para remover PAHs está descrita por Dadkhahet *et al*, tendo obtido remoções de 79% e 99% dependendo da massa molecular do composto, para um tempo de extracção óptimo de duas horas. No entanto estas remoções aumentam significativamente quando combinadas com oxidação química.

Foram ainda realizados estudos relativos à recuperação de solos contaminados com pentaclorofenol (Khodadoust, 1999) um composto utilizado para preservar madeiras, tendo utilizado como solução extractante uma mistura de etanol água que revelou uma composição óptima de 50%. Estudos cinéticos demonstraram que um tempo de extracção de uma hora era adequado para remover a maioria do pentaclorofenol. Com três extracções em contracorrente obteve-se uma concentração final de 40 ppm correspondente a uma remoção de 95%.

A mistura acetona-acetato de etilo-água é referida por Nardela *et al* como sendo capaz de remover PCBs e PAHs. A composição da mistura é adaptada ao teor de água contido no solo de modo a adicionar o mínimo de acetona necessário a obter uma fase única. Os estudos de remoção encontram-se resumidos na Tabela 1.3:

Tabela 1.3 - Remoções obtidas pela mistura acetato de etilo-acetona-água

Composto	Concentração inicial (ppm)	Concentração Final (ppm)
Hexacloroetano	1156	<0,5
1,2,4 Triclorobenzeno	309	0,62
1,2,3 Triclorobenzeno	37	<0,5
Hexaclorobutadieno	3154	1,83
2,4,5 Triclorotolueno	445	1,9
1,2,3,5 Tetraclorobenzeno 1,2,4,5 Tetraclorobenzeno	154	<0,5
1,2,3,4 tetraclorobenzeno	254	1,05
Pentaclorobenzeno	187	4,06
Hexaclorobenzeno	181	4,97

Fonte: Nardella et al 1998.

Os autores referem uma relação óptima solo mistura extractante de 1:1 em massa (Nardella, 1999) e uma remoção praticamente completa (99%) atingida após 15 minutos de tempo de mistura para o Hexacloroetano.

1.4.8.1 ALGUMAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Um relatório da EPA (Environmental Protection Agency) faz a avaliação do desempenho de um sistema de extracção por solventes disponível comercialmente, desenvolvido pela Terra-Kleen Response Group, onde refere remoções de 98,8% para PCBs, 99% para alguns pesticidas e 66% para o total de óleos e gorduras. No entanto não refere a composição da mistura extractante informando apenas que se trata de um solvente não halogenado e miscível com a água (EPA, 1998). O relatório refere ainda que solos com elevados teores de matéria orgânica e argilas apresentam dificuldade de reabilitação acrescida, e que para teores de humidade superiores a 15% é necessário proceder a uma secagem prévia.

O processo BEST (Basic Extractive Sludge Treatment) utiliza trietilamina como solvente. A temperaturas inferiores a 18°C a trietilamina é miscível com a água. Esta solução de fase única remove os contaminantes orgânicos. Meckes *et al* descrevem a implantação desta tecnologia em escala piloto para sedimentos contaminados com PAHs e PCBs relatando remoções de 96 e 99% respectivamente em sete extracções sucessivas.

O processo Carver-Greenfield opera misturando os sólidos contaminados húmidos com um solvente que é um hidrocarbonato, e seguida de uma desidratação da polpa num evaporador de efeito múltiplo. A polpa com os sólidos desidratados é tratada numa unidade de extracção por solventes. Os sólidos são separados do solvente por centrifugação, sendo em seguida tratados numa operação onde se processa a evaporação do solvente residual. Os solos após o tratamento têm um teor em água inferior a 2% e menos de 1% de solvente. O solvente gasto, que contém os contaminantes orgânicos extraídos, é destilado sendo o solvente recuperado para reutilização. Os contaminantes são recuperados para reciclagem ou destruição térmica. A água não contém sólidos em suspensão e está isenta de compostos orgânicos (Anderson, 1995). As aplicações descritas referem os PCBs como um dos poluentes a que se pode aplicar este tipo de tecnologia (Trowbridge, 1996).

No processo LEEP (Low Energy Extraction Process) os contaminantes são inicialmente lixiviados da matriz do solo utilizando um solvente hidrofílico e depois são concentrados através de um processo de re-extracção utilizando solventes hidrofóbos. Existem variantes para extracção dos PCBs e para extracção de alcatrões (EPA, 1992).

O processo NuKEM também utiliza extracções por solventes. Os solos escavados são fragmentados a calibres inferiores a 5 cm e introduzidos num sistema de extracção por solventes, em contra-corrente, com três a cinco andares. O solo tratado é aquecido sendo o solvente agarrado às partículas do solo recuperado por vaporização, seguida de condensação. O extracto (solvente carregado com contaminante) é destilado, o que permite separar o solvente dos contaminantes (EPA, 1992; Anderson, 1995).

O uso de misturas de querosene e água a 50% é proposto no processo Soilex da Martin Marietta para reabilitar solos contaminados com PCBs (EPA, 1992). É um processo em três estágios onde a água e o solo são adicionados no primeiro estágio e querosene puro é adicionado no terceiro.

Como se pode verificar através dos processos atrás descritos a extracção por solventes pode ser aplicada a uma variedade de contaminantes, sendo uma tecnologia versátil.

1.5 COMPARAÇÃO DA APLICABILIDADE DAS VÁRIAS TECNOLOGIAS

Algumas das maiores condicionantes na aplicação de tecnologias de reabilitação de solos prendem-se com a localização da contaminação relativamente à água existente no subsolo. A Tabela 1.4 apresenta um resumo da aplicabilidade de cada técnica consoante a localização da contaminação estando assinalado (X) as zonas onde são normalmente aplicadas.

Tabela 1.4 – Zonas do solo susceptíveis de serem reabilitadas em cada alternativa tecnológica

	zona de infiltração	zona de capilaridade	zona saturada
Extracção de vapor	X		
Bioventilação	X		
Eiras biológicas	X		
Técnicas agrárias	X		
Ventilação + Arrastamento <i>in - situ</i>	X	X	X
Dessorção térmica a baixa temperatura	X		
Bio-reabilitação	X	X	X
Electrocinética			X
Lavagem de solos	X		
Fito-reabilitação	X		
Extracção por solventes	X		
Processos químicos	X		

A escolha da tecnologia adequada a implantar numa determinada situação de poluição de solos é dependente da composição da contaminação presente. A Tabela 1.5 resume as aplicações mais comuns para as tecnologias atrás descritas.

Tabela 1.5 - Classes de compostos aos quais são aplicáveis as principais tecnologias de reabilitação de solos contaminados

	COVs	SCOVs	Combustíveis	Metais	Compostos Orgânicos Polares	Radionuclídeos	Explosivos	Pesticidas
Extracção de vapor	++		+					
Bioventilação	+		++					++
Eiras biológicas		++	++					+
Técnicas agrárias		++	++				++	
Dessorção térmica a baixa temperatura	+		++					
Bio-reabilitação		++	++					++
Electrocínética				++	++			
Lavagem de solos	+	++		++			++	+
Fito-reabilitação			++				+	+
Extracção por solventes		++	++		++		++	++

++ aplicável, + aplicável com restrições

1.6 SELECÇÃO DA TÉCNICA DE REABILITAÇÃO DE SOLOS

A extracção por solventes é uma tecnologia promissora na reabilitação de solos contaminados com uma larga gama de compostos. No entanto encontra-se ainda deficientemente estudada. Efectivamente não existem muitas publicações nesta área, e existe falta de informação, por exemplo, no que diz respeito à regeneração dos solventes, condição essencial para que o processo seja economicamente viável. Alguns autores referem misturas complexas de solventes, pouco disponíveis, e ambientalmente perigosos.

A mistura acetona - acetato de etilo - água torna-se então interessante já que se trata de solventes pouco agressivos em termos ambientais, facilmente disponíveis comercialmente e de baixo custo.

Com o objectivo de estudar a capacidade desta mistura remover compostos de origem petrolífera dos solos, seleccionaram-se quatro compostos da franja do diesel, que compreende compostos com número de átomos de carbono compreendido entre 8 e 25 (Wade, 1998), para os estudos apresentados neste trabalho: 2,2,4-trimetilpentano, xileno, naftaleno e hexadecano.

1.7 SELECÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES

O critério de selecção baseou-se na escolha de hidrocarbonetos de diferentes estruturas: optando-se por um composto ramificado (trimetilpentano), um aromático (xileno), um poliaromático (naftaleno), um linear (hexadecano). A Figura 1.10 apresenta as fórmulas de estrutura dos compostos em estudo.

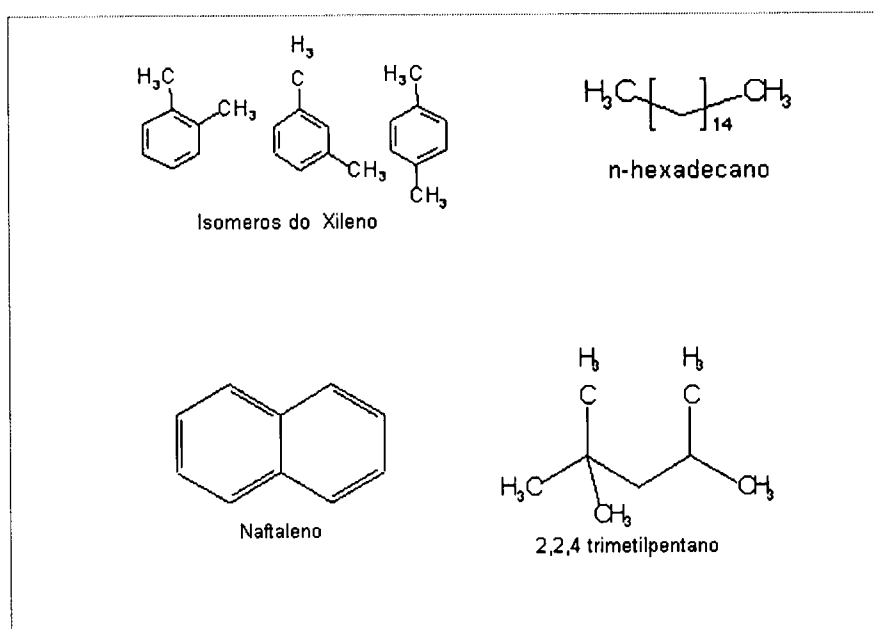


Figura 1.10 – Fórmulas de estrutura dos contaminantes utilizados

1.7.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas dos contaminantes determinam a sua distribuição no meio ambiente (fase sólida, líquida e gasosa) e influenciam todos os processos de reabilitação. Na Tabela 1.6 apresentam-se valores para a massa molecular (Mm), densidade (ρ) ponto de ebulição (Pe), solubilidade em água (s), pressão de vapor (Pv), constante de Henry (H), coeficiente de partilha com o carbono orgânico (K_{oc}).

Tabela 1.6 - Algumas propriedades físicas dos contaminantes

composto	Mm (g/mol)	ρ a 20°C	Pe a 1 atm (°C)	s a 20°C (mg/L)	Pv a 20°C (mmHg)	H (atm.m ³ /mol)	K _{oc} (mL/g)
trimetipentano	114,22 ^a	0,6919 ^a	99,3 ^a	2,44 ^b	6,56 ^b	3,3x10 ^{-2b}	
xileno	106,176 ^a	0,86104 ^a	133-138 ^a	175 ^b	6,54 ^b		700 ^b
naftaleno	128,16 ^a	1,162 ^a	217,9 ^a	30-34 ^b	0,23-0,87 ^b	4,6x10 ^{-4b}	550-3160 ^b
hexadecano	226,44 ^b	0,773 ^b	287 ^b	0,00628 ^b	0.00917 ^b	23 ^b	

^a Fonte: The Merck Index, 1989^b Fonte: USACE- Properties of Common Organic Pollutants, 2002

1.7.2 CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS

Existe actualmente informação toxicológica disponível que relata o modo como os contaminantes podem entrar e prejudicar a saúde dos seres humanos. É normalmente testada em animais por via oral, cutânea e respiratória sendo os resultados apresentados na forma de curvas dose vs resposta, estas são usadas para obter informação relevante no que diz respeito à quantidade de composto que provoca a morte de metade da população exposta (LD₅₀), ou a concentração que provoca efeitos similares (LC₅₀). Estes factores estão relacionados com a toxicidade aguda, ou seja os fenómenos adversos que ocorrem num determinado período de tempo (normalmente 14 dias), após administração de uma dose única de contaminante (DR 285, 1996).

Dados relativos à toxicidade subaguda ou subcrónica são obtidos através de um doseamento diário e repetido em animais de teste, durante um determinado espaço de tempo (DR 285, 1996).

A informação ecológica refere-se aos perigos a que a biosfera fica exposta quando os produtos são libertados descontroladamente para o meio ambiente. Apresentam-se normalmente valores de concentrações letais em peixes, células ou algas. Outro dado interessante é o factor de bioconcentração (BCF) referindo-se à capacidade de algumas espécies de concentrar contaminantes no seu organismo, quando a quantidade que acumulam é superior à velocidade com que o metabolismo a liberta (EPA glossário).

No entanto este tipo de informação varia consoante as espécies utilizadas e o tempo do ensaio pelo que se torna difícil comparar valores.

1.7.2.1 TOXICIDADE E ECOTOXICIDADE DO TRIMETILPENTANO

O trimetilpentano é um composto classificado como irritante, provocando irritação e/ou inflamações das mucosas, olhos e pele. Estudos em ratos indicam o aparecimento de lesões pulmonares nos animais expostos (Clayton, 1982). A toxicidade aguda por via respiratória foi avaliada em ratos estando reportado o valor de 16000 ppm para a paragem respiratória de 25% da população exposta durante 6 minutos (Sidney, 1987).

Estudos de ingestão efectuados em ratos revelaram, que 2mL/kg é dose suficiente para provocar a morte dos animais. Exames posteriores revelaram lesões nos rins e fígado.

O factor de bioconcentração do trimetilpentano está estimado em 2,57, o que indica um potencial apreciável de bioconcentração em organismos aquáticos (Lyman, 1982).

1.7.2.2 TOXICIDADE E ECOTOXICIDADE DO XILENO

O xileno apresenta uma toxicidade moderada estando classificado como irritante para a pele e olhos, sendo nocivo por inalação provocando dificuldades respiratórias graves (OSHA, 1981).

A exposição de voluntários a uma mistura dos três isómeros do xileno provocou irritação das vias aéreas superiores (IARC, 1989).

Estudos neuromusculares realizados em ratos concluem que a exposição individual dos animais aos três isómeros do xileno provocam alterações do sistema nervoso central, e irritação no sistema respiratório (Korsak, 1990).

Estudos efectuados em animais (ratos) não apresentam um aumento significativo da ocorrência de cancros (IRIS, 2000).

Relativamente ao comportamento ambiental pode considerar-se o xileno como ligeiramente bioacumulável, biodegradável em condições aeróbias, embora o o-xileno apresente velocidades de remoção menores (Crokkes, 1993). O logaritmo do coeficiente de partição octanol água (Kow) apresenta um valor médio de 3,16 (USACE, 2002).

1.7.2.3 TOXICIDADE E ECOTOXICIDADE DO NAFTALENO

A toxicidade do naftaleno não é muito elevada sendo referido como irritante para a pele e para os olhos. No entanto pode ocorrer envenenamento por ingestão de doses elevadas (Merck index, 1989), sendo referida a quantidade aproximada de 2g como fatal (EPA, 1990).

Os potenciais efeitos cancerígenos não estão ainda suficientemente avaliados, mas encontra-se classificado como potencialmente cancerígeno e não apresenta evidências de efeitos genotóxicos (IRIS, 2000).

Estudos efectuados em coelhos revelaram uma incidência anormal de cataratas e defeitos na retina na descendência dos animais (EPA, 1990). Encontram-se referidos perigos agravados para mulheres grávidas (OSHA, 1981).

Estudos de 1982 referem uma toxicidade elevada do naftaleno para os organismos aquáticos ocorrendo danos para concentrações da ordem dos 0,6 ppm (EPA, 1982). O Kow está estimado em 3,3 (USACE, 2002).

1.7.2.4 TOXICIDADE E ECOTOXICIDADE DO HEXADECANO

Relativamente ao hexadecano não estão disponíveis dados quantitativos relativamente à toxicidade aguda, nem aos potenciais efeitos ecotóxicos. Ferrairio J. B. *et al* referem a detecção do hexadecano em artérias afectadas por arteriosclerose.

Estudos realizados em ratos sugerem a absorção preferencial do composto no duodeno (Albro, 1970), e que a presença deste composto pode facilitar a absorção de outros compostos orgânicos aumentando a sua toxicidade (Roznam, 1985).

1.8 CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS DA MISTURA EXTRACTANTE

Para solução extractante do solo contaminado seleccionaram-se três solventes acetona, acetato de etilo e água. Na Tabela 1.7 apresentam-se algumas das suas propriedades.

Tabela 1.7 - Algumas propriedades físicas da acetona, acetato de etilo e água (Merck Index, 1989 ^a, Perry ^b, 1984) .

composto	Mm (g/mol)	ρ a 20°C	Pe a 1 atm (°C)
Acetona ^a	58.08	0.79	56.02
Acetato de etilo ^a	88.10	0.90	77
Água ^b	18.00	1.00	100

Mm - massa molecular; ρ - densidade, Pe – Ponto de ebulição

A acetona e o acetato de etilo são dois solventes facilmente biodegradáveis e relativamente pouco agressivos.

A toxicidade aguda da acetona (LD₅₀) por via oral está estimada em valores compreendidos entre 8,5 e 9,8 g/kg em ratos (Clayton, 1994).

Relativamente à toxicidade sub-aguda e crônica da acetona não existe descrição de efeitos cancerígenos, testes de mutagenicidade apresentaram resultados negativos e não estão reportados efeitos teterogénicos (IPCP, 1998).

A toxicidade aguda do acetato de etilo por via oral, apresenta valores de doses letais a 50 % da população de 5,6 g/kg para ratos e 4,94 g/kg para coelhos (Clayton, 1994). Por via respiratória os valores de LD₅₀ em ratos são 4000 ppm/4 h e 2500 ppm/4h para coelhos.

Estes dados permitem classificar os dois compostos como pouco tóxicos segundo dados da EPA (Tabela 1.8).

Tabela 1.8 – Classificação da toxicidade segundo a EPA

LD ₅₀ para ratos mg/kg			
Classificação	Oral	Dérmica	Inalação
Extremamente tóxico	≤ 50	≤ 200	≤ 0,2
Muito tóxico	5-500	200-2000	0,2-2,0
Moderadamente tóxico	500-5000	2000-20000	2,0-20
Pouco tóxico	>5000	>2000	>20

Fonte:(Tomlin,1997)

1.9 SUPORTE ANALÍTICO – CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

A cromatografia em fase gasosa é um método analítico separativo que se baseia na interacção entre o analito e a fase estacionária. A amostra é introduzida através de um sistema de injeção, normalmente a uma temperatura elevada, onde a amostra é vaporizada antes de seguir para a coluna, seguidamente a amostra é detectada e o sinal obtido é transformado num sinal eléctrico.

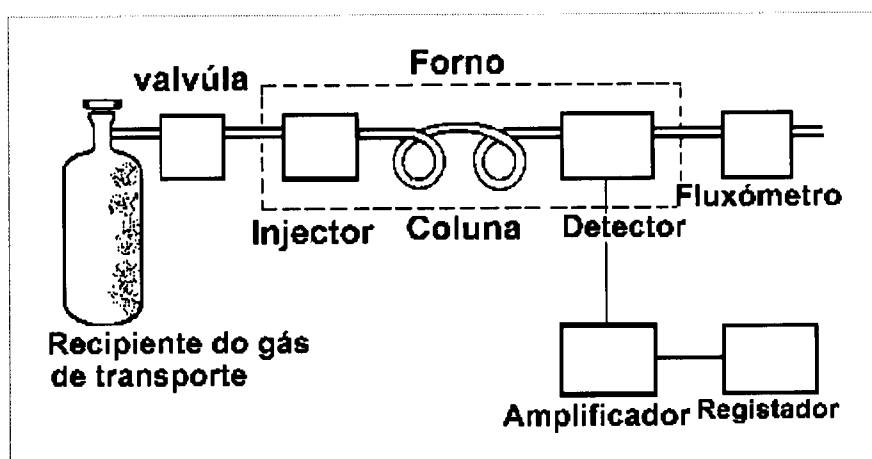


Figura 1.11 - Representação esquemática de um cromatógrafo gasoso

Os componentes fundamentais do sistema são o injetor, a coluna e o detector, sendo algumas das suas características apresentadas seguidamente.

O sistema de injeção encontra-se normalmente a uma temperatura elevada de modo a permitir a volatilização da amostra. Os sistemas mais comuns são os seguintes (Chaves das Neves, 1996):

Injecção em repartição (splitter) – é um sistema muito utilizado. Após a vaporização da amostra parte desta é rejeitada através da abertura de uma válvula que promove o arejamento do injetor, podendo a razão de repartição ser programada consoante as necessidades da análise.

Injecção sem repartição (splitless) – este modo é utilizado fundamentalmente para análises vestigiais. Toda a amostra segue para a coluna.

Injecção em coluna (on-column) – tal como o nome indica neste modo a amostra é injectada no estado líquido directamente na coluna cromatográfica, existindo assim a necessidade de esta se encontrar a uma temperatura inferior ao ponto de ebulição do solvente no início da análise.

Os compostos que constituem a amostra são separados na coluna cromatográfica consoante as suas propriedades físicas: ponto de ebulição, tamanho, geometria molecular, polaridade, etc. Existem fundamentalmente dois tipos de colunas, capilares e de enchimento. As colunas capilares são mais eficientes permitindo melhores separações efectivas; as colunas de enchimento utilizam-se principalmente quando o analito se encontra em concentrações elevadas.

Após a separação dos compostos que constituem a amostra, estes são detectados existindo diversos tipos de detectores sendo os mais usuais apresentados na Tabela 1.9 (Chaves das Neves, 1996).

Tabela 1.9 – Aplicação de alguns detectores

Detector	Compostos
Ionização de chama (FID)	Hidrocarbonatados
Condutividade térmica(TCD)	Geral
Captura electrónica (ECD)	Halogenados
Fotométrico de chama (FPD) a 393 nm	Enxofre
Fotométrico de chama (FPD)a 526 nm	Fósforo
Fósforo e Azoto	Fósforo e azoto

A sensibilidade refere-se à mudança da resposta em função da quantidade detectada. Para detectores dependentes da massa é definida como a relação entre a área integrada do pico e a massa de composto detectada. Nos detectores dependentes da concentração é a razão entre a altura do pico e a concentração (Chaves das Neves, 1996).

O detector de ionização de chama é o mais utilizado em cromatografia gás - líquido. A sua utilização generalizada deve-se à sua elevada sensibilidade, ao elevado intervalo de linearidade (10^7) e à boa estabilidade da linha de base.

Em cromatografia de alta resolução o detector de condutividade térmica não é muito utilizado, embora apresente a vantagem de ser universal.

Os detectores de captura electrónica são utilizados para a detecção de compostos com elevada afinidade electrónica, fundamentalmente halogenados. Dentro destes situam-se os muitos pesticidas e halocarbonetos.

O detector fotométrico de chama é específico para compostos contendo fósforo e enxofre, embora possa ser utilizado para compostos azotados ou halogenados. A sua utilização mais comum prende-se com a determinação de poluentes em amostras ambientais.

O acoplamento de um cromatógrafo gasoso com um espectrómetro de massa funcionando como detector deu origem a uma variante da cromatografia gasosa, simultaneamente quantitativa e qualitativa, pois aliaram-se as capacidades separativas da cromatografia com o elevado potencial identificativo da espectrometria de massa, tornando-se uma ferramenta analítica poderosíssima. As aplicações são imensas, abrangendo áreas como as ciências biomédicas, forenses, ambientais, etc.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 RECOLHA E PREPARAÇÃO DO SOLO

O solo utilizado foi recolhido numa zona agrícola em repouso do distrito de Vila do Conde, onde não existe uma história de agricultura intensiva, de modo a garantir *à priori* ausência de contaminação por hidrocarbonetos. Foi então seco durante 24 horas em estufa a 50°C em tabuleiros contendo aproximadamente 3 kg de solo, e peneirado com um crivo de rede quadrada de 10 mesh (2 mm de lado), tendo-se excluído a fracção de maior granulometria.

2.2 PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Os parâmetros avaliados foram os seguintes: pH, densidade a granel, teor de carbono orgânico, distribuição granulométrica, humidade, teor de matéria orgânica.

2.2.1 DETERMINAÇÃO DO pH

O pH foi determinado directamente no lixiviado aquoso do solo com eléctrodo de vidro. Para tal colocou-se 50 g de solo em contacto com 50 ml de água desionizada, durante 15 minutos, sob agitação (Carter, 1993; Lourenço, 1998).

2.2.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE A GRANEL

A densidade a granel foi determinada pela relação massa / volume quando se deixa cair o solo, previamente seco a 105 °C (durante 24 h), livremente para um recipiente de volume conhecido (Carter, 1993; Silva 1975).

O procedimento adoptado foi o seguinte: pesou-se uma proveta seca de 25 mL, encheu-se até à marca com solo, deixando o solo cair livremente; pesou-se novamente a proveta com o solo.

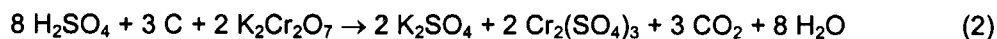
A densidade aparente é então facilmente calculada através da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad (1)$$

onde ρ representa a densidade a granel, V o volume da proveta, e m_s a massa de solo.

2.2.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO

Para a determinação do teor de carbono orgânico efectuou-se uma digestão ácida na presença de dicromato de potássio (Schreier, 1998) promovendo assim a oxidação da matéria orgânica contida no solo. O excesso de dicromato de potássio foi posteriormente titulado com sulfato de ferro e amónio (SFA) (Silva, 1975). A equação que representa a reacção é:



O dicromato de potássio deve ser adicionado em excesso sendo depois este titulado com SFA.

O procedimento para esta determinação foi o seguinte: pesou-se num vidro de relógio entre 0,25 a 1,0 g de solo moído, transferiu-se a amostra para um tubo de digestão e adicionou-se 25 mL da solução oxidante constituída por 0,0608 mol/L de dicromato de potássio em ácido sulfúrico 7,5 mol/L, e em ácido fosfórico 3 mol/L.

Procedeu-se à digestão à temperatura de 200°C durante duas horas, deixou-se arrefecer, transferiu-se o conteúdo balão para um matraz e adicionou-se aproximadamente 100 mL de água destilada.

Titulou-se esta solução com SFA 0,40 mol/L em meio sulfúrico (1,5 mol/L) e usando o difenilaminossulfonato de sódio como indicador. A solução de SFA foi previamente titulada com uma solução de dicromato de potássio 0,033 mol/L.

Juntamente com as amostras de solo foi efectuado um ensaio em branco utilizando igual volume de solução oxidante. O teor em carbono orgânico pode então ser calculado através da seguinte expressão

$$\%f_{co} = \frac{(V_b - V_a) \times M \times 3 \times 10^{-3} \times 100}{m_s} \quad (3)$$

onde,

$\%f_{co}$ – teor em carbono orgânico (%)

V_b – volume de solução de SFA gasto para titular o ensaio em branco (mL)

V_a - volume de solução SFA gasto para titular a amostra (mL)

M – molaridade da solução SFA

m_s – massa de solo (g)

Todos os reagentes usados nesta determinação foram de qualidade p.a. e fornecidos pela Merck.

2.2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

O teor de matéria orgânica foi determinado por diferença de massa após aquecimento à temperatura de 600°C, temperatura suficiente para a destruição da matéria orgânica (Hesse, 1972), durante 6 horas segundo a descrição proposta em Martin (1993). Pesou-se rigorosamente uma massa de solo (compreendida entre 0,5 e 1 g), previamente seco a 105°C (durante 24h), colocou-se numa mufla a 600°C durante 6 h. O teor de matéria orgânica pode ser estimado por:

$$\%MO = \left(1 - \frac{m_i - m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (4)$$

Onde %MO representa a percentagem de matéria orgânica e m_i e m_f representam respectivamente a massa inicial e final de solo.

2.2.5 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SOLO

O estudo da distribuição granulométrica do solo foi efectuado no Instituto Geológico e Mineiro tendo-se realizado uma análise granulométrica da fracção fina por granulómetro laser.

A distribuição granulométrica da areia foi efectuada utilizando uma série de peneiros de rede quadrada de 100µm, 210µm, 350µm, 420µm, 500µm, 595µm, 710µm, 1190µm colocados num aparelho de vibração durante 30 minutos. A massa de areia utilizada no ensaio foi 943 g.

2.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

O método analítico utilizado foi uma adaptação da norma do Texas Natural Resource Conservation Commission (TNRCC) método 1005 de Junho de 2001. Este é um método genérico para a determinação de hidrocarbonetos em solos.

Para a análise cromatográfica utilizou-se um cromatógrafo marca Chrompack série CP 9000 equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar da Chrompack CP-Sil 8 CB de sílica fundida com 25 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno 0,39 mm de diâmetro externo e 0,12 μm de espessura de filme da fase estacionária.

As condições analíticas seleccionadas foram as seguintes: modo de injeção: splitless 0,25 segundos após injeção; temperatura do injector, 285°C; temperatura do detector, 325°C; razão de split 20%. O volume injectado foi sempre 1 μL .

O programa de temperaturas optimizado iniciou-se colocando a coluna a 50°C temperatura que foi mantida constante durante 3 minutos aumentando de 25°C por minuto até à temperatura final de 310°C.

Os gases utilizados foram hidrogénio (34 mL / min) e ar reconstituído (300 mL/min) para o detector, e azoto (20 mL/min) como gás de transporte, todos eles fornecidos pela Lindesógas.

Utilizou-se uma seringa Hamilton da série 701 RN de 10 μL na execução deste trabalho.

2.4 REAGENTES

Os reagentes utilizados como contaminantes o 2,2,4-trimetilpentano e o hexadecano foram adquiridos à Empresa Sigma-Aldrich, e o naftaleno e o xileno foram fornecidos pela Merck, todos de qualidade p.a.

A acetona e o acetato de etilo de qualidade puro, foram adquiridos à Merck. O solvente utilizado nas determinações analíticas foi o n-pentano de qualidade cromatográfica, fornecido pela Merck.

Foi utilizada água desmineralizada com condutividade inferior a 0,1 $\mu\text{S/cm}$.

2.5 DIAGRAMA TERNÁRIO

Para a determinação experimental do diagrama ternário acetona-acetato de etilo-água, mediram-se diferentes volumes de acetona-água, e acetona-acetato de etilo e adicionaram-se volumes rigorosos do terceiro componente até se observar a ocorrência de imiscibilidade. O estudo foi realizado à temperatura ambiente.

2.6 CONTAMINAÇÃO DO SOLO

A contaminação do solo foi efectuada utilizando aproximadamente 2,5 kg de solo ao qual se adicionou 45,95461 g de trimetilpentano, 7,04200 g xileno, 6,11336 g naftaleno e 7,34473 g de hexadecano (balança analítica Marca Sartorius modelo BP211D).

O trimetilpentano foi adicionado em grande excesso relativamente aos outros contaminantes, por ser o composto mais volátil, logo o que apresenta menor tendência para permanecer efectivamente sorbido na fase sólida. Como o naftaleno é sólido à temperatura ambiente, o que dificulta a sua dispersão, este contaminante foi dissolvido no trimetilpentano antes de ser derramado no solo. O xileno e o hexadecano já que se encontram na fase líquida à temperatura ambiente foram pesados e adicionados directamente ao solo.

Colocou-se numa caixa de plástico com tampa uma camada de solo, e derramaram-se sobre ela os contaminantes e adicionando-se novamente solo. A caixa foi fechada, mantida ao abrigo da luz durante 2 semanas. Decorrido este tempo procedeu-se ao doseamento dos contaminantes, de modo a avaliar a fracção sorbida no solo.

2.7 PROCESSO DE EXTRACÇÃO DOS CONTAMINANTES DO SOLO

Para o estudo da capacidade de extracção da mistura acetato de etilo-acetona-água dos contaminantes seleccionados, optou-se por seguir a metodologia esquematizada no diagrama de fluxo (Figura2.1).

A fase líquida foi recolhida e reservada para estudos de purificação posteriores.

Para os estudos de reabilitação do solo utilizou-se uma massa rigorosa de aproximadamente 25 g, à qual se adicionaram volumes rigorosos da mistura extractante em

estudo. Utilizou-se uma placa de agitação magnética marca Raypa AG1 para promover o contacto entre as fases.

A separação solo extractante foi efectuada por filtração por vácuo, com o auxílio de uma bomba de vácuo Dinko D-95.

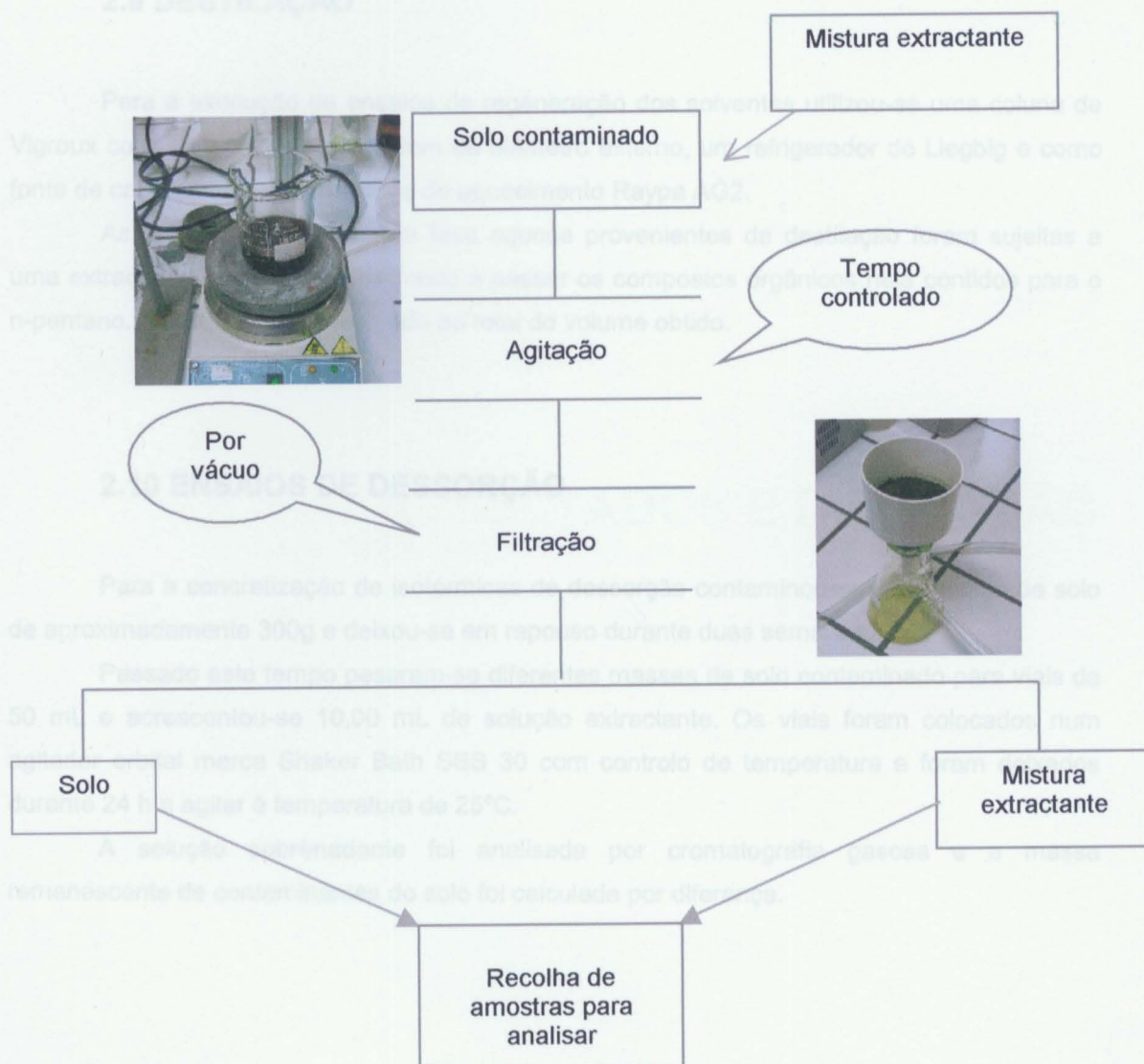


Figura 2 1– Diagrama de fluxo do procedimento experimental

Amostras de solo com massa de aproximadamente 10 g foram recolhidas em viais de 50 ml com tampas de teflon, adicionou-se 10,00 ml de n-pentano a cada amostra procedendo-se á extracção dos contaminantes por agitação manual durante um minuto (TNRCC, 2001).

As amostras de extractante foram pipetadas para balões volumétricos de 10 mL, e completou-se o volume com n-pentano.

2.9 DESTILAÇÃO

Para a execução de ensaios de regeneração dos solventes utilizou-se uma coluna de Vigroux com 30 cm de altura e 10cm de diâmetro externo, um refrigerador de Liebig e como fonte de calor utilizou-se uma placa de aquecimento Raypa AG2.

As amostras recolhidas da fase aquosa provenientes da destilação foram sujeitas a uma extracção líquido-líquido de modo a passar os compostos orgânicos nela contidos para o n-pentano. A extracção foi efectuada ao total do volume obtido.

2.10 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Para a concretização de isotérmicas de dessorção contaminou-se uma massa de solo de aproximadamente 300g e deixou-se em repouso durante duas semanas.

Passado este tempo pesaram-se diferentes massas de solo contaminado para viais de 50 mL e acrescentou-se 10,00 mL de solução extractante. Os viais foram colocados num agitador orbital marca Shaker Bath SBS 30 com controlo de temperatura e foram deixados durante 24 h a agitar à temperatura de 25°C.

A solução sobrenadante foi analisada por cromatografia gasosa e a massa remanescente de contaminantes do solo foi calculada por diferença.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERÍSTICAS DO SOLO

No solo utilizado neste trabalho foram determinadas algumas características, resumidas na Tabela 3.1. Os valores apresentados são a média de três determinações.

Tabela 3.1 - Características do solo utilizado

pH	5,84
Humidade (%)	7,79
Densidade aparente (g/L)	950,2
Carbono orgânico (%)	1,314
Matéria orgânica (%)	7,81

Trata-se de um solo de pH médio embora ligeiramente ácido, e de elevado teor de matéria orgânica, de acordo com os valores referenciados no Relatório do Estado do Ambiente de 1999 (Tabela1.1). O valor apresentado pode estar afectado de um erro por acréscimo já que a existência de partículas carbonatadas no solo influencia a determinação.

Foi efectuada uma análise granulométrica à fracção fina, após excluir o solo com granulometrias superiores a 345 µm, cujo resultado se apresenta na Figura 3.1

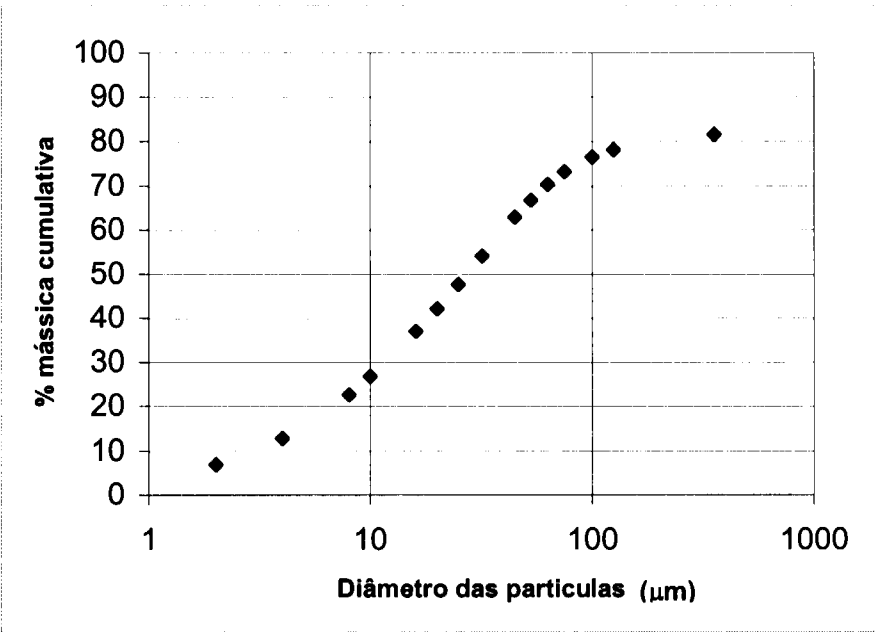


Figura 3.1 - Distribuição granulométrica do solo

O conhecimento da distribuição granulométrica permite classificar o solo quanto às partículas que o constituem (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Classificação dos constituintes do solo segundo a distribuição granulométrica (LNEC, 1987)

Fracção	Constituintes	% no solo
< 2µm	argila	6,89
>2µm>60µm	siltos	63,41
>60µm >2000µm	areia	29,70

Os dados contidos na Tabela 3.2 quando introduzidos no diagrama triangular disponível no documento normativo E219 (LNEC, 1987) permitem classificar o solo em questão, como silte arenoso.

Segundo a classificação Americana o solo ensaiado pode ser classificado como marga siltosa (Figura 3.2) o ponto correspondente ao solo estudado encontra-se marcado no diagrama (■).

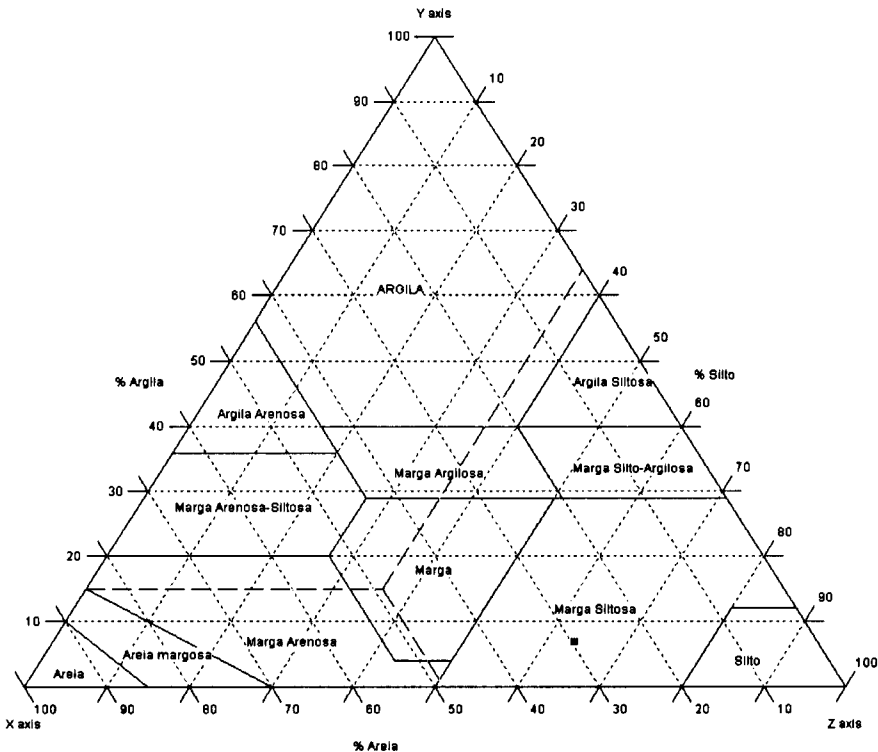


Figura 3.2 - Diagrama de classificação segundo as normas americanas

3.2 DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO

Procedeu-se à injeção separada de cada um dos compostos para determinar os tempos de retenção. A Figura 3.3 regista um cromatograma obtido para as condições operatórias optimizadas. Como se pode observar existe uma boa separação dos quatro poluentes, estando assinalados os tempos de retenção dos poluentes seleccionados.

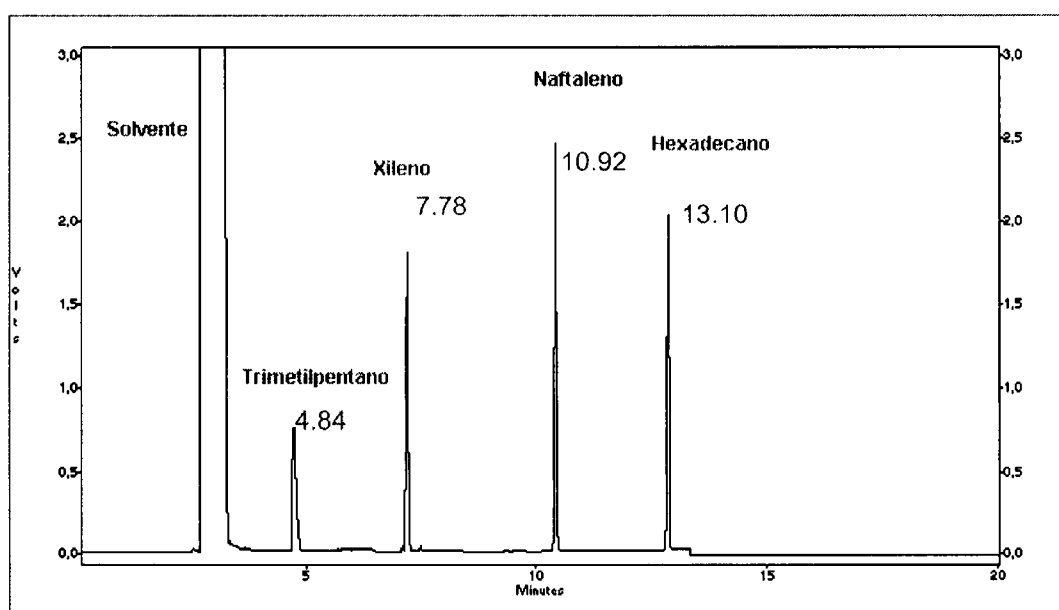


Figura 3.3 - Cromatograma de uma mistura padrão dos contaminantes com uma concentração individual de aproximadamente 200 mg/L e respectivos tempos de retenção.

3.2.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Foram preparados uma série alargada de padrões para testar a zona de linearidade de resposta do detector, de modo a poder incluir as possíveis gamas de trabalho. Os valores apresentados correspondem à média de três injeções sendo repetido qualquer valor que apresentasse um desvio padrão relativo superior a 10%. Com esses mesmos resultados construíram-se as curvas de calibração da Figura 3.4.

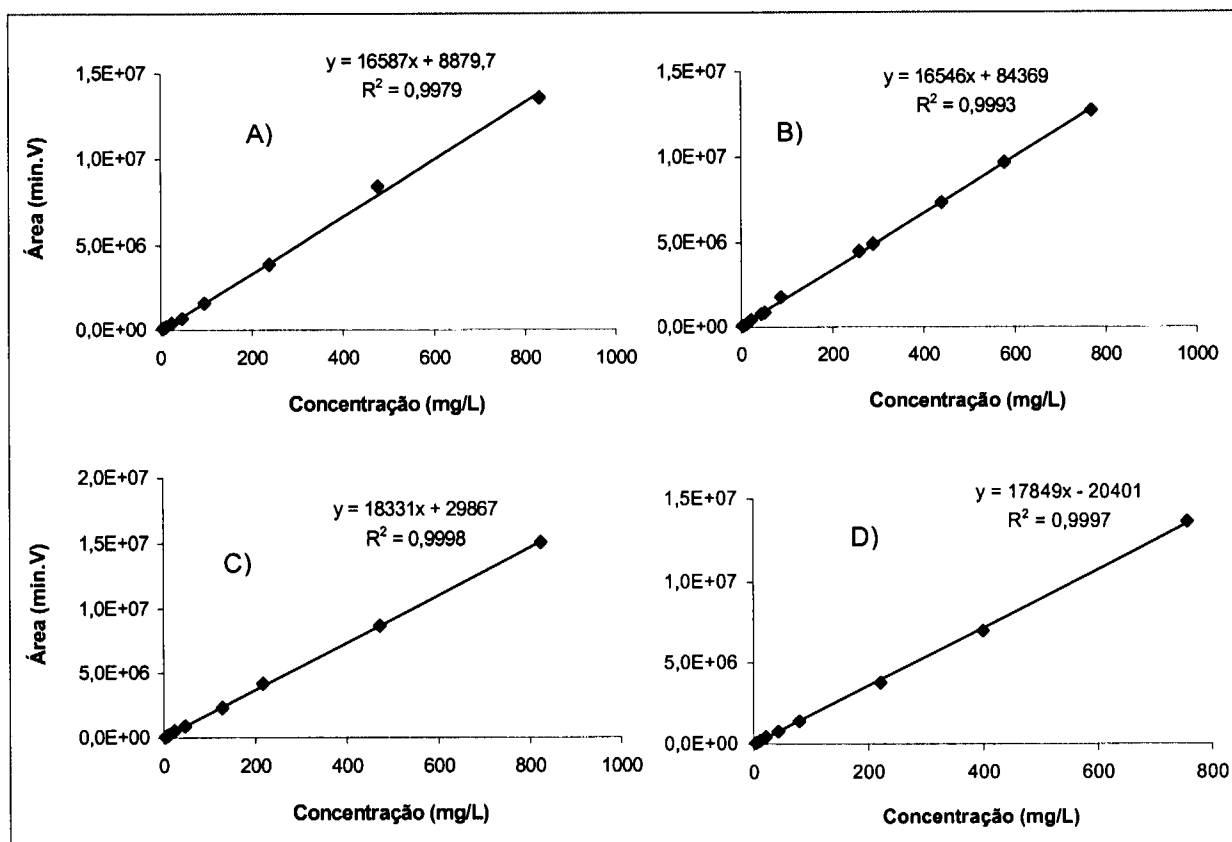


Figura 3.4 - Curvas de calibração do trimetilpentano(A), xileno(B), naftaleno(C), hexadecano(D)

A Tabela 3.3 apresenta alguns dos principais parâmetros estatísticos do estudo da linearidade das curvas de calibração dos quatro compostos.

Tabela 3.3 - Resultados do estudo de linearidade da análise cromatográfica

Composto	Declive	Ordenada	Limite de detecção (mg/L)	R^2
trimetilpentano	$16587 \pm 288,08$	$8879,7 \pm 94565,65$	2,28	0,9979
xileno	$16546 \pm 128,56$	$84369 \pm 42025,21$	1,31	0,9993
naftaleno	$18331 \pm 95,20$	$29867 \pm 31211,28$	4,39	0,9998
hexadecano	$17849 \pm 125,88$	$-20401 \pm 37304,84$	1,31	0,9997

O limite de detecção foi calculado com base nos cinco padrões de concentração mais baixa (Miller, 2000), estando a descrição do cálculo em anexo (anexo A).

Para qualquer um dos compostos existe uma boa correspondência linear entre a área dos picos e a concentração das soluções, a provar pelos valores dos coeficientes de correlação (R^2 sempre superior a 0,99).

3.2.2 VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação de uma curva de calibração pressupõe que sejam satisfeitas as seguintes condições (Miller, 2000): o erro do declive $\frac{S_b}{b}$ deve ser igual ou inferior a 5% e o intervalo definido pelo valor da ordenada na origem e o erro associado a esta, deve incluir a origem das coordenadas.

Na Tabela 3.4 apresentam-se os resultados obtidos para a validação estatística das curvas de calibração estando os cálculos no anexo A.

Tabela 3.4 – Parâmetros estatísticos associados às curvas de calibração

Composto	Parâmetros		
	$\frac{S_b}{b}$	$a - tS_a$	$a + tS_a$
trimetilpentano	1,74	-206872,67	224632,07
xileno	0,78	-7245,95	175983,95
naftaleno	0,52	-40670,49	100404,49
hexadecano	0,71	-104709,95	63907,95

a- ordenada na origem, b- declive, e S_a , desvio padrão da ordenada na origem, S_b , desvio padrão do declive, t- distribuição t-student para um nível de confiança de 95%

Os resultados obtidos são satisfatórios já que as condições de linearidade foram cumpridas. Verifica-se que para todos os compostos o erro do declive é inferior a 2% e o intervalo de confiança da ordenada na origem inclui a própria origem.

3.2.3 ESTUDOS DE PRECISÃO E REPETIBILIDADE

Foram efectuados alguns ensaios para avaliação da precisão do método analítico. Para inferir da repetibilidade foi injectada, no mesmo dia, seis vezes a mesma solução padrão, com uma concentração individual dos componentes de aproximadamente 30 mg/L. A precisão intermédia foi avaliada com resultados obtidos da injeção, em triplicado, do mesmo padrão (concentração aproximada a 10 mg/L) em três dias diferentes. Os resultados encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5– Estudos de precisão

Composto	Repetibilidade	Precisão intermédia
	DPR % (n=6)	DPR % (n=9)
trimetilpentano	2,76	4,50
xileno	2,08	5,51
naftaleno	3,25	3,78
hexadecano	4,46	5,26

n= número de ensaios, DPR = desvio padrão relativo (razão entre o desvio padrão e o valor médio da área em percentagem)

No anexo A apresentam-se todos os dados relativos à determinação destes parâmetros.

Da análise dos resultados pode concluir-se que o detector utilizado não apresenta variações significativas de resposta. Para todos os compostos obtiveram-se variações relativas inferiores a 10%, tanto para a precisão intermédia, como para a repetibilidade. No entanto os valores obtidos para a precisão intermédia são ligeiramente mais elevados, o que seria de esperar.

3.2.4 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

Para avaliar a eficiência do procedimento analítico efectuaram-se três ensaios em três níveis de concentração. Contaminou-se uma massa rigorosa de solo de aproximadamente 10 g com uma quantidade conhecida dos quatro contaminantes e efectuou-se a determinação analítica, 24h após a contaminação. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Ensaios de recuperação

	Conc. (mg/kg)	Recuperação (%)	Conc. (mg/kg)	Recuperação (%)	Conc. (mg/kg)	Recuperação (%)
trimetilpentano	512,2	100,5	251,4	97,7	118,7	89,8
xileno	510,7	85,3	253,0	82,9	119,4	80,0
naftaleno	515,4	81,1	250,7	79,8	118,1	77,0
hexadecano	513,3	81,9	252,0	77,1	118,9	83,7

As percentagens de recuperação obtidas variaram entre 100,5 e 77,0% sendo os valores mais elevados correspondentes ao trimetilpentano e os mais baixos ao naftaleno. Considerando a heterogeneidade do solo estes valores são considerados aceitáveis.

3.3 DIAGRAMA TERNÁRIO

Procedeu-se à determinação experimental do sistema ternário acetato de etilo-acetona-água. O diagrama obtido é apresentado na Figura 3.5, em que a linha de miscibilidade é próxima da obtida por Nardella *et al* em 1999. No anexo B (Tabela B1) encontram-se os valores necessários ao traçado do diagrama.

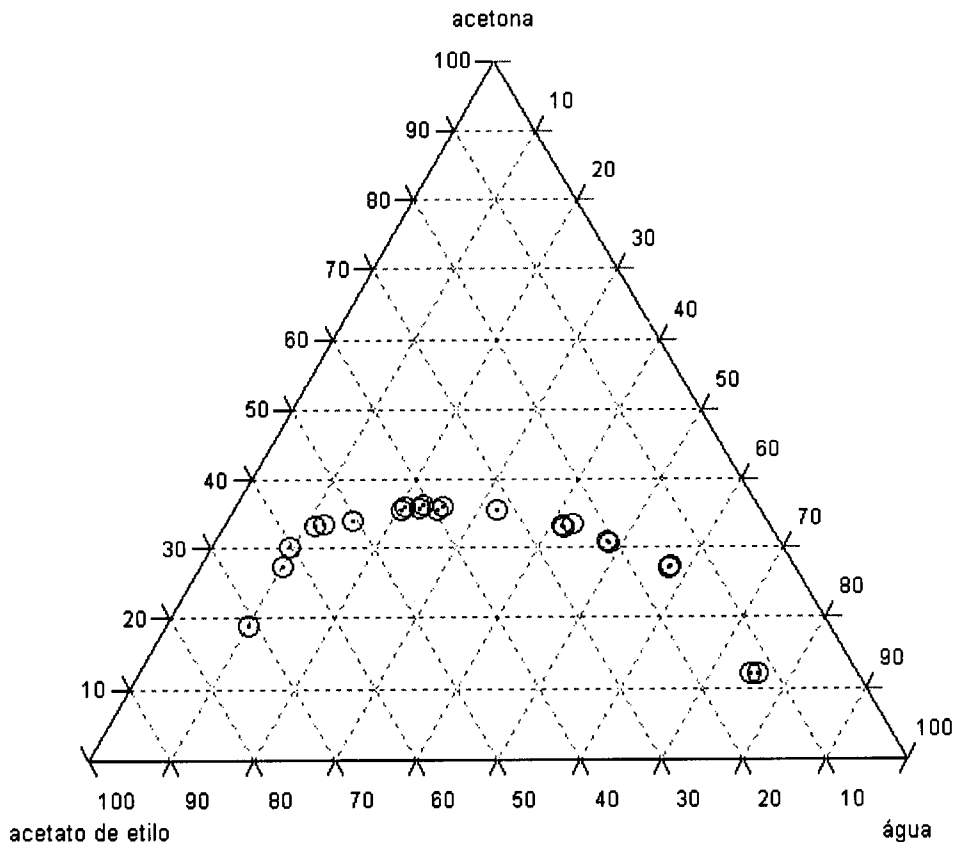


Figura 3.5 – Diagrama trifásico experimental acetato de etilo - acetona – água

A importância da definição rigorosa das zonas de miscibilidade da mistura é devida ao facto de para promover um contacto íntimo e eficiente entre o solo e a mistura de solventes, ser necessário garantir a existência de uma só fase líquida. No diagrama apresentado a zona de imiscibilidade encontra-se abaixo dos pontos representados.

3.4 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DOS CONTAMINANTES

Embora se tenha mantido o solo contaminado fechado, e tratando-se de compostos com alguma tendência para volatilização, antes de iniciar o estudo da regeneração do solo foi necessário quantificar os poluentes adsorvidos no solo. Para isso procedeu-se à recolha de amostra de solo da superfície do recipiente, e de duas amostras recolhidas após se efectuar o quarteamento do solo de modo a serem representativas do solo em estudo. Após a recolha das

amostras procedeu-se à determinação analítica das concentrações. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Resultados da determinação analítica da contaminação inicial

Contaminante	Concentração à superfície (mg/kg)	Concentração após quarteamento (mg/kg)	
		1º ensaio	2º ensaio
trimetilpentano	92,66	10,74	14,20
xileno	370,88	110,71	116,99
naftaleno	1282,95	789,87	895,84
hexadecano	5311,70	1745,53	1776,47

Observando estes resultados pode inferir-se da mobilidade dos contaminantes, uma vez que a concentração de todos os compostos é significativamente superior à superfície do solo contaminado que quando comparada com as concentrações registadas após o quarteamento.

Efectivamente a concentração do trimetilpentano após quarteamento é 13% do valor determinado à superfície, a variação relativa do xileno é de 31%. O naftaleno apresenta a menor variação relativa sendo esta aproximadamente 65%, mas protagoniza a maior variação de resultados após o quarteamento apontando para uma dispersão mais lenta e ainda não completamente estabelecida. O comportamento do hexadecano é idêntico ao do xileno sendo a variação de 33% da concentração à superfície embora o xileno apresente concentrações 10 vezes menores. Estes resultados tornam-se mais inteligíveis através da observação gráfica, representada na Figura 3.6.

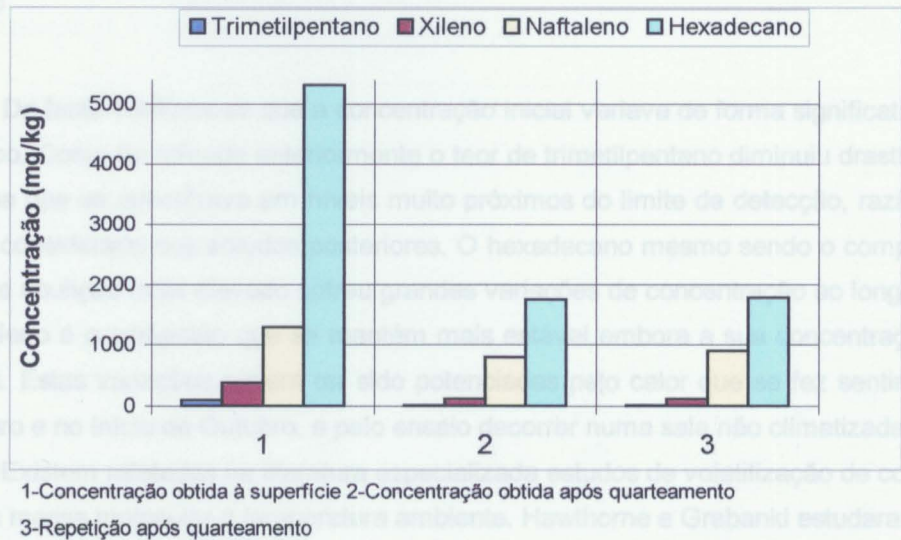


Figura 3.6 – Resultados obtidos na determinação da concentração inicial

O facto das concentrações de todos os contaminantes serem superiores à superfície indica a existência de uma dispersão preferencialmente ascendente.

Efectivamente passados 15 dias, detectou-se no solo quarteado uma quantidade de contaminantes significativamente inferior à colocada inicialmente. Para o trimetilpentano só se detectou 0,7% da quantidade inicial, para o xileno esse valor foi 4% e para o naftaleno e hexadecano obteve-se respectivamente 35% e 65%.

Como sempre que o recipiente era aberto, o ar em equilíbrio com o solo era renovado facilitando a passagem dos contaminantes para a fase gasosa, a determinação da concentração no solo foi repetida periodicamente sendo os resultados apresentados na Figura 3.7.

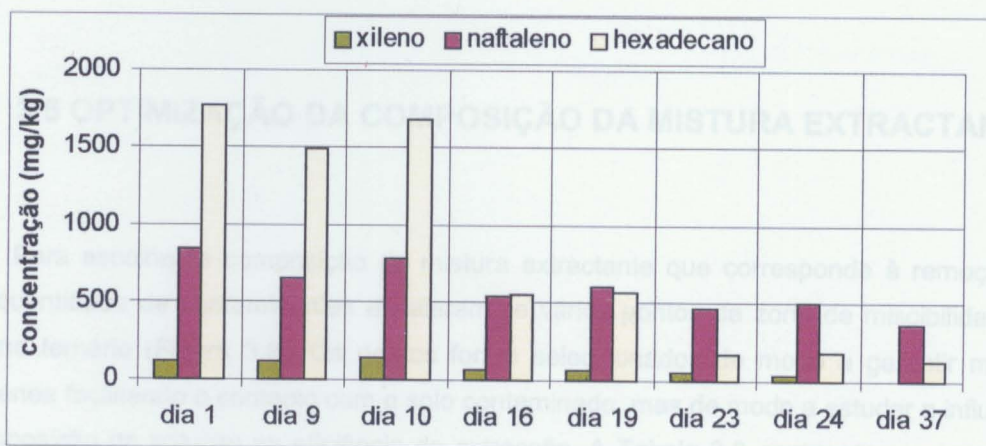


Figura 3.7 - Concentração dos contaminantes ao longo do mês de Setembro e início de Outubro

De facto verificou-se que a concentração inicial variava de forma significativa ao longo do tempo. Como foi referido anteriormente o teor de trimetilpentano diminuiu drasticamente de tal forma que se encontrava em níveis muito próximos do limite de detecção, razão pela qual não foi considerado nos estudos posteriores. O hexadecano mesmo sendo o composto com o ponto de ebulição mais elevado sofreu grandes variações de concentração ao longo do tempo. O naftaleno é o composto que se mantém mais estável embora a sua concentração também diminua. Estas variações podem ter sido potenciadas pelo calor que se fez sentir no mês de Setembro e no início de Outubro, e pelo ensaio decorrer numa sala não climatizada.

Existem relatados na literatura especializada estudos de volatilização de compostos de elevada massa molecular à temperatura ambiente. Hawthorne e Grabanki estudaram este

fenómeno em solos e sedimentos, utilizando como objecto de estudo uma mistura de PAHs. Concluíram que aproximadamente 51% da mistura de contaminantes se volatilizava nas condições do ensaio, tendo sido detectados PAHs de 5 anéis no ar.

Perante a variação da concentração verificada, tornou-se inviável utilizar esta como base no cálculo da remoção obtida nos ensaios. Assim optou-se por fazer determinações analíticas da concentração dos contaminantes no solo e na mistura extractante e considerar a soma das massas determinadas como massa inicial, embora este procedimento implique um erro associado já que as recuperações analíticas não são 100%. Calcularam-se então as percentagens de remoção como sendo a diferença para a unidade da massa de cada contaminante no solo no fim do ensaio a dividir pela soma da massa de cada um no solo e na mistura extractante. Dados relativos a estas determinações estão disponíveis no anexo C1.

3.5 OPTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA EXTRACTANTE.

Para escolher a composição da mistura extractante que corresponde à remoção da maior quantidade de contaminantes ensaiaram-se vários pontos da zona de miscibilidade do diagrama ternário (Figura 3.8). Os pontos foram seleccionados de modo a garantir mistura homogénea facilitando o contacto com o solo contaminado, mas de modo a estudar a influência da composição da solução na eficiência da extracção. A Tabela 3.8 apresenta a composição mássica das misturas assinaladas no diagrama no que respeita ao teor em água, acetona e acetato de etilo.

Tabela 3.8 – Composição dos pontos estudados.

Ponto	% acetona	% acetato de etilo	% água
A	-	100	-
B	-	-	100
C	40	50	10
D	40	30	30
E	40	20	40
F	50	40	10
G	60	20	20
H	100	-	-

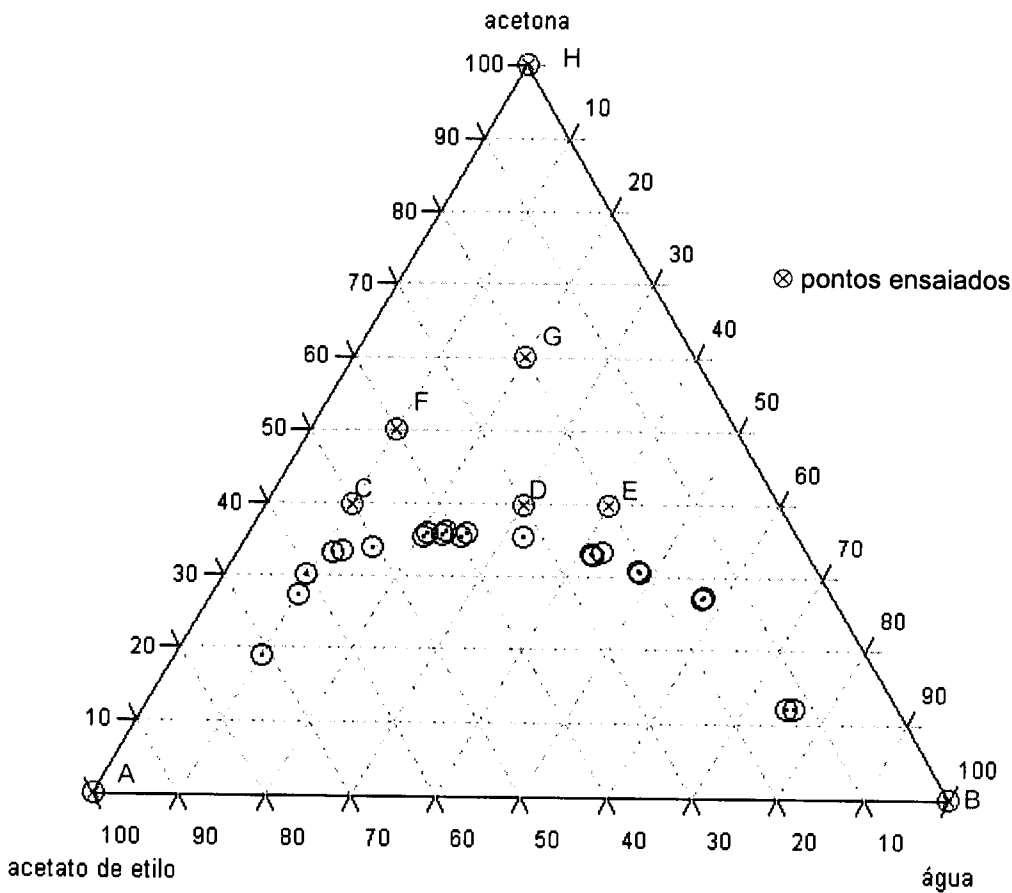


Figura 3.8 – Pontos ensaiados para estudo da remoção

Para estudar a influência da composição da mistura extractante procedeu-se da seguinte forma: utilizou-se sempre a mesma quantidade de solo (25 g) contaminado à qual se adicionou a mistura extractante (50 mL) da mistura correspondente ao ponto seleccionado.

Promoveu-se o contacto das duas fases durante 15 minutos. Depois efectuou-se a separação do solo e da mistura e efectuou-se a determinação analítica dos contaminantes nas duas fases, segundo o procedimento descrito no capítulo 2.

Foram calculadas as percentagens de remoção dos poluentes usando as misturas designadas de A a H (Tabela 3.9). Os valores obtidos e cálculos intermédios estão relatados no anexo C2.

Tabela 3.9 – Percentagens de remoção obtidas em diversos pontos do diagrama trifásico.

Composto	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D	Ponto E	Ponto F	Ponto G	Ponto H
xileno	86,66	26,84	83,37	64,11	79,17	75,21	74,45	78,21
naftaleno	86,65	15,87	84,24	65,81	71,11	73,97	70,53	77,62
hexadecano	87,36	-	83,78	64,52	57,73	77,06	74,30	79,04

Observando os resultados obtidos verifica-se que as melhores remoções verificam-se quando o extractante utilizado é o acetato de etilo puro (ponto A); do mesmo modo, os piores resultados obtêm-se quando se utiliza água como solvente (ponto B).

No entanto a utilização do acetato de etilo puro não é uma opção aconselhável pois este composto é imiscível com a água o que impede um contacto efectivo com o solo por existir sempre uma humidade residual, ou então exigiria uma operação de secagem prévia.

Para avaliar a influência efectiva da composição fizeram-se quatro regressões lineares multivariáveis, uma para cada variável considerada independente:

- Rendimento de extracção do xileno;
- Rendimento de extracção do naftaleno;
- Rendimento de extracção do hexadecano;
- Média aritmética do rendimento de extracção dos 3 compostos atrás mencionados.

As variáveis dependentes (em número de três) foram as composições mássicas fraccionais em água, acetona e acetato de etilo. Ou seja adoptaram-se modelos de regressão são do tipo

$$x_1 = a + b x_2 + c x_3 + d x_4$$

onde X_1 representa um dos rendimentos de extracção e x_2, x_3 e x_4 representam as composições mássicas fraccionais da mistura extractante de fase única: a, b, c e d são os coeficientes do hiper-plano de regressão.

Consideram-se sete resultados experimentais (Tabela 3.10)

Tabela 3.10– Resultados experimentais utilizados.

	água (x2)	acetona (x3)	acetato de etilo (x4)	xileno (x1)	naftaleno (x1)	hexadecano (x1)	média (x1)
A	0	0	1	0,8666	0,8665	0,8736	0,86890
C	0,1	0,4	0,5	0,8337	0,8424	0,8378	0,83797
D	0,3	0,4	0,3	0,6411	0,6581	0,6452	0,64813
E	0,4	0,4	0,2	0,7917	0,7111	0,5773	0,69337
F	0,1	0,5	0,4	0,7521	0,7397	0,7706	0,75413
G	0,2	0,6	0,2	0,7445	0,7053	0,7430	0,73093
H	0	1	0	0,7821	0,7762	0,7904	0,78290

Os coeficientes do hiperplano de regressão foram determinados pela resolução do seguinte sistema de equações normais:

$$\begin{bmatrix} n & \sum x_2 & \sum x_3 & \sum x_4 \\ \sum x_2 & \sum x_2^2 & \sum x_2x_3 & \sum x_2x_4 \\ \sum x_3 & \sum x_2x_3 & \sum x_3^2 & \sum x_3x_4 \\ \sum x_4 & \sum x_2x_4 & \sum x_3x_4 & \sum x_4^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum x_1 \\ \sum x_1x_2 \\ \sum x_1x_3 \\ \sum x_1x_4 \end{bmatrix}$$

onde n representa o número de resultados experimentais (amostras) e $\sum x_i x_j$ representa o somatório dos produtos das variáveis x_i por x_j para cada uma das n amostras.

Os resultados obtidos foram os seguintes (Tabela 3.11):

Tabela 3.11 - Coeficientes do plano de regressão

	xileno	naftaleno	hexadecano	média
água	0,5908	0,4707	0,2239	0,4285
acetona	0,7680	0,7644	0,8108	0,7811
acetato de etilo	0,8568	0,8688	0,8908	0,8721

Como o valor das variáveis independentes está normalizado (valor entre 0 e 1) quanto maior for o coeficiente relativo a uma das variáveis maior é a sua influência na variável independente ou seja no rendimento de extracção. Conclui-se que a ordem de importância é sempre a mesma, independentemente do contaminante extraído, ou da sua associação: acetato de etilo, acetona e água. A Tabela 3.12 apresenta os intervalos de confiança para a regressão efectuada.

Tabela 3.12 – Intervalos de confiança a 95% para os coeficientes do plano de regressão

xileno		naftaleno		hexadecano		média	
0,1429	1,0387	0,1564	0,7851	0,0054	0,4423	0,1528	0,7041
0,5983	0,9377	0,6453	0,8836	0,7280	0,8936	0,6766	0,8855
0,6853	1,0282	0,7485	0,9891	0,8072	0,9744	0,7666	0,9776

Determinaram-se ainda os coeficientes de correlação múltipla e o seu quadrado (R^2) tendo-se obtidos os seguintes valores: xileno 0,3984, naftaleno 0,7293 hexadecano 0,9315 média 0,8021.

Ou seja o modelo como instrumento de previsão pode ser aceitável para o hexadecano, ou mesmo ainda para a média dos rendimentos de extracção dos contaminantes, mas não constitui um instrumento de previsão nem para o naftaleno, e ainda menos para o xileno. Mesmo assim calcularam-se os resíduos, diferenças entre os valores estimados pelo modelo de regressão linear múltipla e os valores experimentais (Tabela 3.13).

Tabela 3.13– Resíduos

xileno	naftaleno	hexadecano	média
0,0768	0,0433	-0,0147	0,0351
0,0390	0,0552	0,0457	0,0466
-0,1004	-0,0495	-0,0135	-0,0545
-0,0058	-0,0213	0,0336	0,0022
0,0141	0,0118	-0,0204	0,0018
0,0098	-0,0023	-0,0172	-0,0032
-0,0337	-0,0371	-0,0135	-0,0281

Como seria de esperar os resíduos são inferiores para o hexadecano. A ordem de acuidade é a seguinte: hexadecano, média, naftaleno e xileno.

Observando estes resultados conclui-se que o acetato de etilo é o solvente que mais influencia o processo, aumenta a remoção, sendo a água o que o componente que menor efeito tem na extracção.

A opção acetato de etilo puro foi rejeitada porque forma misturas binárias heterogéneas com a água sendo que a acetona é que permite a existência de uma fase única com a humidade normal do solo. Perante esta avaliação optou-se por utilizar a mistura 40% de acetona, 50% acetato de etilo e 10% de água.

3.6 ESTUDOS DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

3.6.1 ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRACÇÃO

A cinética de extracção é um parâmetro fundamental no estudo do processo, pois se o tempo requerido for muito grande os custos de operação aumentarão exigindo um reactor de maior volume o que se traduz num maior investimento inicial, e num aumento dos custos operatórios.

Para estudar a cinética de extracção utilizou-se uma metodologia semelhante à anteriormente descrita mantendo constante a composição da mistura: 50% acetato de etilo, 40% acetona, 10% água, o volume de extractante utilizado (50mL); e a massa de solo de cada ensaio. Fez se variar o tempo de contacto e obtiveram-se os resultados resumidos na Tabela 3.14.(Anexo C3)

Tabela 3.14 – Variação da percentagem remoção com o tempo de contacto

Tempo (min.)	0,5	1	2	5	10	15	30	70	120
xileno	69,97	78,74	58,78	63,46	84,69	84,78	85,97	84,21	83,55
naftaleno	71,52	74,95	76,53	70,09	84,98	85,63	85,65	86,03	84,59
hexadecano	70,92	75,16	79,06	72,68	85,87	85,16	85,06	86,01	84,53

A variação global da remoção está representada na Figura 3.9.

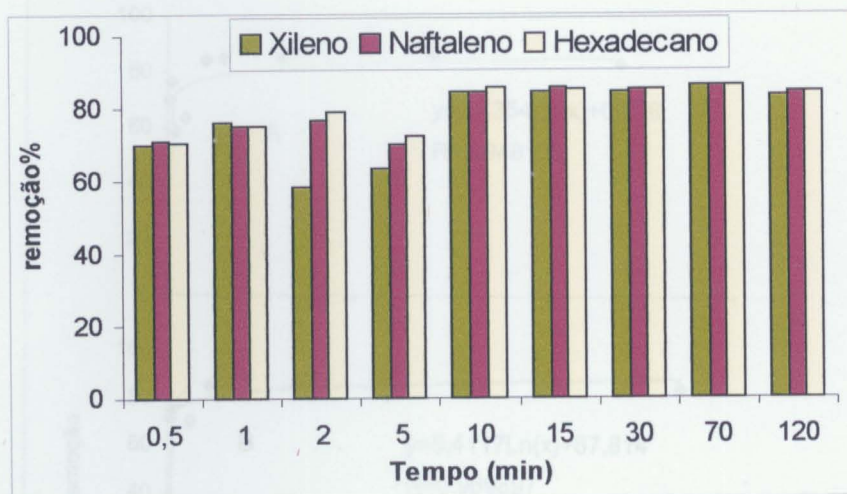


Figura 3.9 – Variação da percentagem de remoção com o tempo de contacto

Observando a Figura 3.9 pode-se concluir que para tempos superiores a dez minutos já não se obtêm melhores remoções sendo dez minutos tempo suficiente para se atingir o equilíbrio.

Os pontos dois e cinco minutos excluem-se do carácter tendencial da percentagem de remoção, já que apresentam valores mais baixos que os pontos anteriores. Uma justificação possível para este resultado é o facto dos ensaios não terem sido realizados pela ordem indicada, e a concentração inicial dos poluentes no solo contaminado ter variado entretanto, como se demonstrou no ponto 3.4. Assim os ensaios assinalados por 2 e 5 foram realizados no final da sequência experimental.

A variação individual da taxa de remoção de contaminantes em ordem ao tempo é apresentada na Figura 3.10.

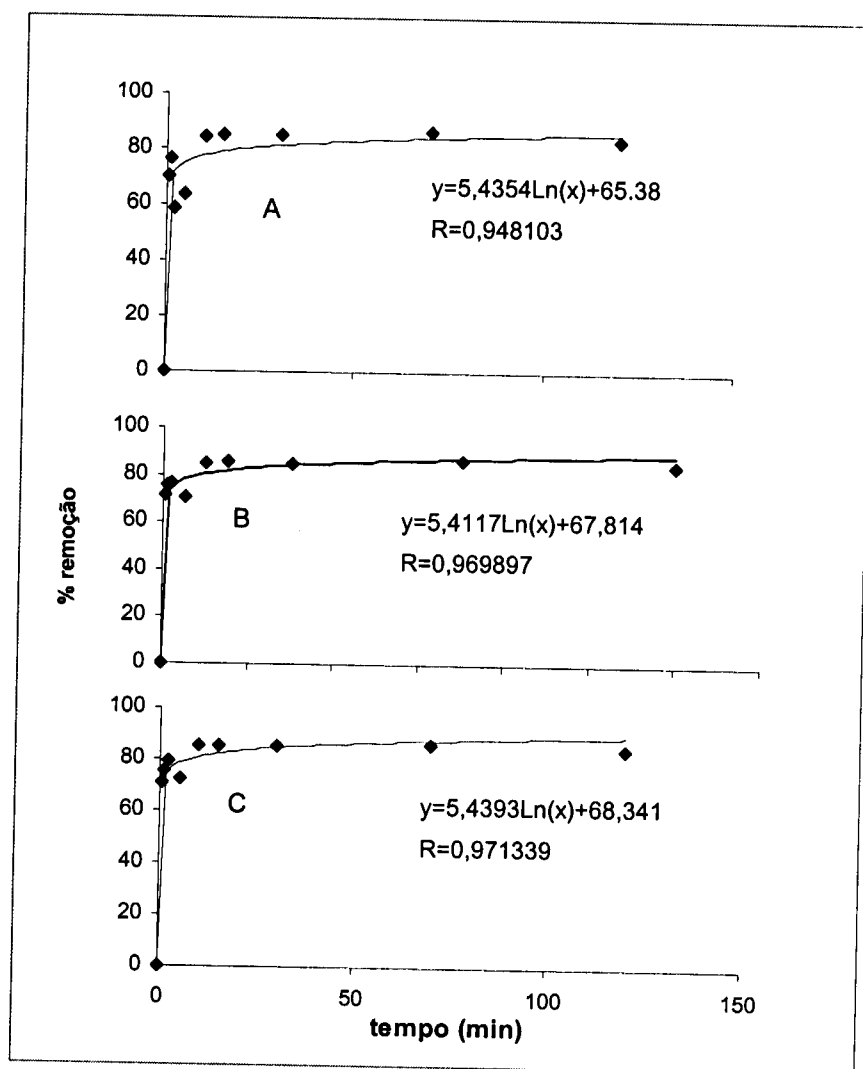


Figura 3.10 – Variação da taxa de remoção dos contaminantes em ordem ao tempo A) xileno, B) naftaleno C) hexadecano.

Observa-se para todos os contaminantes uma cinética de remoção rápida, não existindo diferenças efectivas entre o comportamento dos três compostos em questão. Todos estabilizam numa taxa de remoção de aproximadamente 85% nas condições consideradas para um tempo de contacto de dez minutos.

Se aplicarmos logaritmos de base Neperiana ao eixo do tempo obtém-se a linearização das curvas anteriores (Figura 3.11).

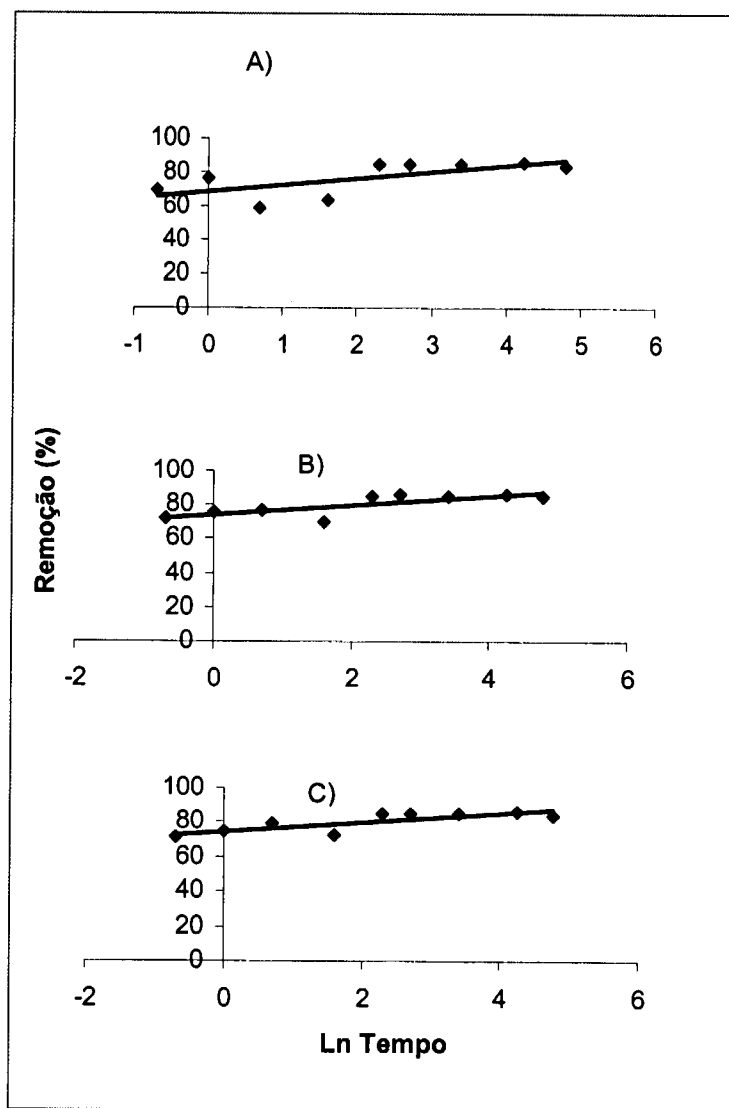


Figura 3.11 – Variação da taxa de remoção dos contaminantes em ordem ao logaritmo do tempo A)xileno, B) naftaleno C) hexadecano

A Figura 3.11 permite visualizar e confirmar o ajuste apresentado na figura anterior.

3.6.2 ESTUDO DA RELAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO

Um parâmetro importante para uma futura aplicação deste tipo de tecnologia é a relação entre a massa de solo e a quantidade de solução extractante necessário a uma extracção eficiente e simultaneamente ao menor custo possível.

Para o estudo em questão utilizou-se um tempo de contacto de dez minutos e variou-se o volume de solução extractante utilizada. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.15, representados graficamente na Figura 3.12 e disponíveis os valores experimentais e cálculos auxiliares no anexo C4.

Tabela 3.15 – Variação da percentagem de remoção com o volume de extractante utilizado.

Volume de extractante (mL)	25	50	75	100	200
xileno	66,83	86,24	90,63	94,04	94,81
naftaleno	67,94	86,33	90,29	93,60	94,96
hexadecano	68,78	87,33	89,40	93,10	95,16

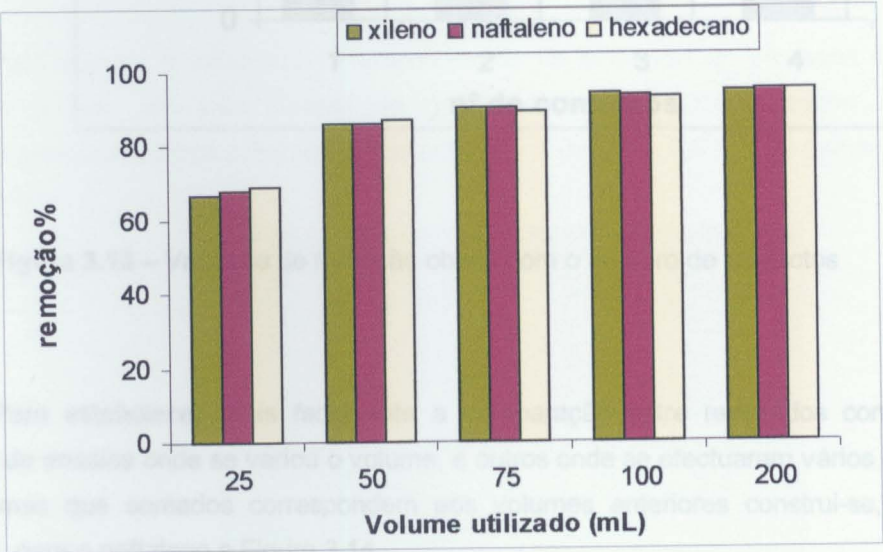


Figura 3.12 – Percentagem de remoção obtida para diferentes volumes da solução extractante

Verifica-se efectivamente um aumento da remoção dos contaminantes com o aumento da relação líquido/sólido (Figura 3.12), atingindo-se um valor máximo próximo dos 200 mL para 25 g de solo.

3.6.3 INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE CONTACTOS

Em qualquer processo de transferência de massa é possível optar por vários modos de operação sendo um deles efectuar contactos sucessivos. Os ensaios realizaram-se nas condições de equilíbrio determinadas anteriormente usando volumes totais de 25 mL, 50 mL, 75 mL, 100 mL, correspondentes a 1, 2, 3 e 4 contactos sucessivos de 25 mL cada. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 3.13.

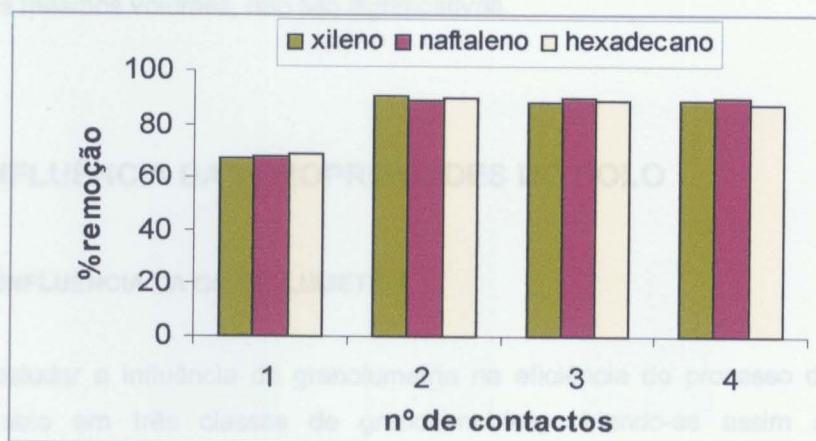


Figura 3.13 – Variação da remoção obtida com o número de contactos

Para estabelecer mais facilmente a comparação entre resultados considerando a situação de ensaios onde se variou o volume, e outros onde se efectuaram vários contactos de 25 mL mas que somados correspondem aos volumes anteriores construiu-se, a título de exemplo, para o naftaleno a Figura 3.14.

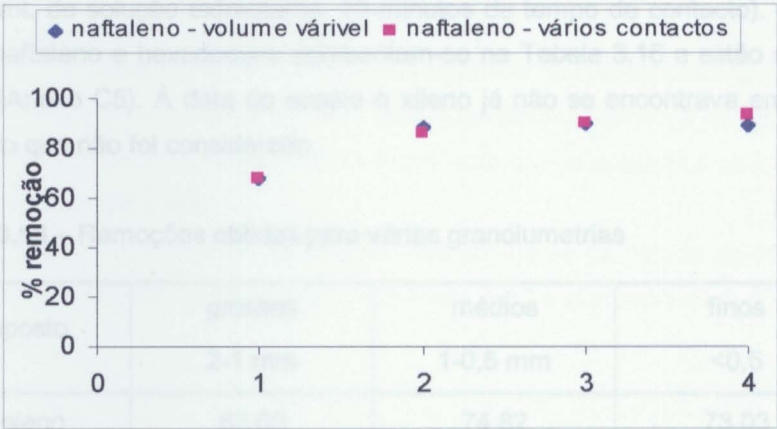


Figura 3.14 - Comparação entre vários contactos um contacto para o naftaleno

É fácil concluir que as diferenças entre as remoções encontradas nos dois casos, e comparando os mesmos volumes, não são significativas.

3.7 INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO SOLO

3.7.1 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA

Para estudar a influência da granulometria na eficiência do processo de extracção dividiu-se o solo em três classes de granulometrias, obtendo-se assim as fracções correspondentes a calibres compreendidos entre 2 e 1 mm, 1 e 0,5 mm, e menor que 0,5 mm (Figura 3.15).

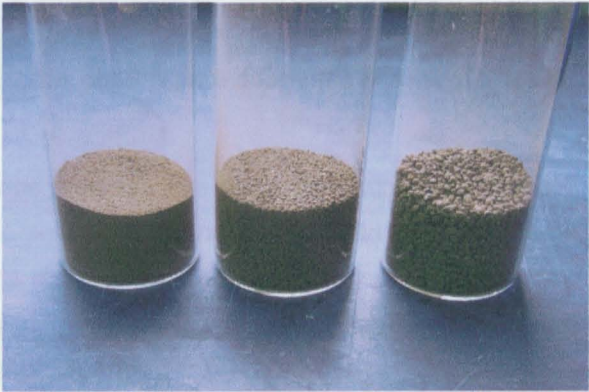


Figura 3.15 – Classes granulométricas estudadas.

Em cada classe de solo foi efectuado um ensaio nas condições anteriormente optimizadas (50mL de solução extractante, 10 minutos de tempo de contacto). Os resultados obtidos para o naftaleno e hexadecano apresentam-se na Tabela 3.16 e estão representados na Figura 3.15 (Anexo C5). À data do ensaio o xileno já não se encontrava em quantidades mensuráveis pelo que não foi considerado.

Tabela 3.16 – Remoções obtidas para várias granulometrias

composto	grossos 2-1 mm	médios 1-0,5 mm	finos <0,5
naftaleno	83,69	74,82	73,03
hexadecano	84,90	80,10	75,47

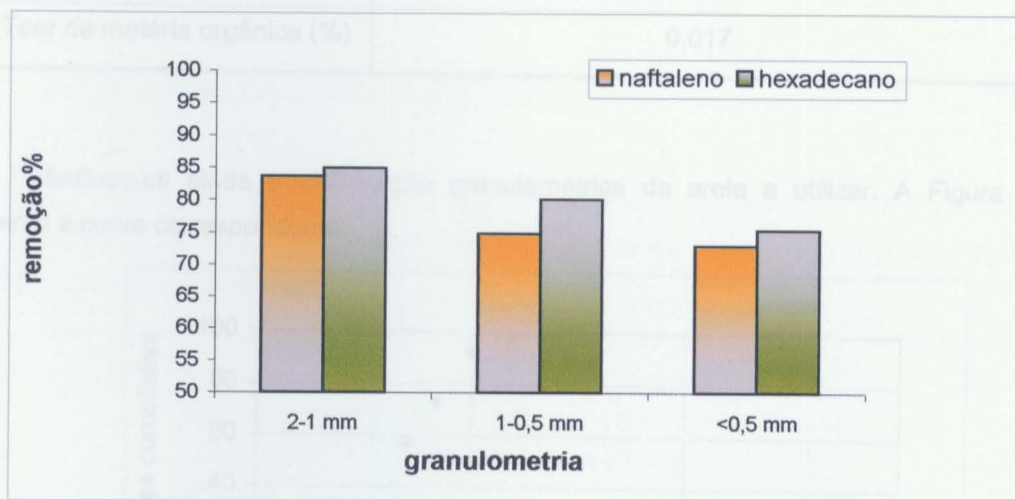


Figura 3.16 - Remoções obtidas para diferentes granulometrias do solo.

Os resultados obtidos mostram que os contaminantes estão mais fortemente sorbidos nas fracções mais finas do solo, aumentando a remoção gradativamente com o aumento da granulometria do solo. Este resultado está de acordo com o teoricamente previsto já que as partículas mais finas apresentam superfícies específicas maiores. Fenómenos semelhantes estão relatados em estudos efectuados por A.Majid *et al.*

3.7.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO

Para estudar a influência do teor de matéria orgânica na remoção obtida contaminou-se uma amostra de areia e uma amostra de solo, com quantidades idênticas de contaminantes e deixou-se em caixas fechadas durante 15 dias. Findo este tempo procedeu-se à extracção dos contaminantes das duas fracções.

A areia utilizada foi recolhida numa praia nos arredores da cidade do Porto. Algumas das suas características estão apresentadas na Tabela 3.17 e correspondem à média de três determinações.

Tabela 3.17 – Características da areia utilizada.

pH	8,96
Densidade aparente (g/mL)	1,56
Teor de humidade (%)	0,067
Teor de matéria orgânica (%)	0,017

Efectuou-se ainda a distribuição granulométrica da areia a utilizar. A Figura 3.17 apresenta a curva correspondente.

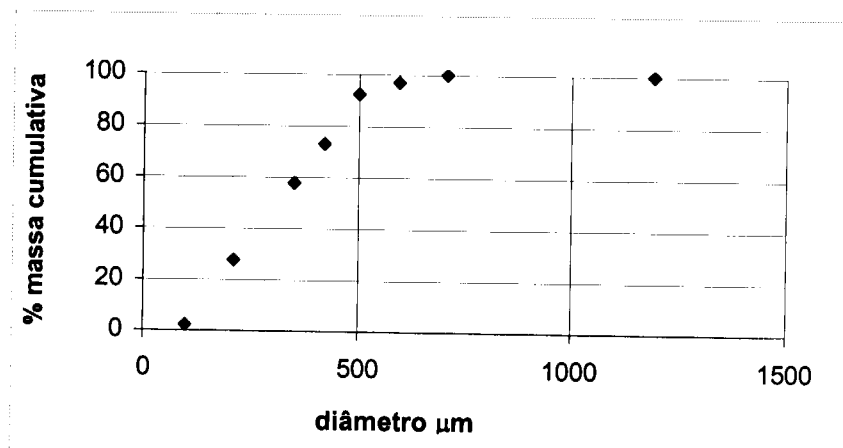


Figura 3.17 – Distribuição granulométrica da areia

Efectuaram-se então os ensaios de remoção no solo e na areia utilizando as condições dos ensaios anteriores. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 – Remoções obtida na areia e no solo

	% remoção	
	areia	solo
naftaleno	95,96	84,49
hexadecano	96,26	84,98

Observando os resultados obtidos pode-se concluir que a remoção no solo arenoso é bastante mais eficiente que no solo com um teor de matéria orgânica elevado, o que está de acordo com o teoricamente previsto já que a matéria orgânica condiciona a sorção nos solos sendo um factor de fixação importante (Talley, 2002; Chiou, 1998; Pignatello,1998, Van Stempvoort, 2002). Resultados relativos ao xileno não foram considerados porque, mais uma vez o poluente não se encontrava na areia em quantidade suficiente para ser mensurável.

3.8 REGENERAÇÃO DO SOLVENTE

A viabilidade económica do processo de reabilitação do solo por extracção por solventes, está dependente da possibilidade do solvente ser regenerado com uma qualidade mínima necessária à sua reutilização.

Nas condições experimentais usadas o acetato de etilo e a acetona destilam conjuntamente, sendo a temperatura do vapor de 65°C (Figura 3.18).



Figura 3.18 - Destilação da mistura extractante

Para a realização deste ensaio utilizou-se o extractante dos ensaios anteriores recolhido na totalidade, fez-se a determinação da concentração dos poluentes xileno, naftaleno e hexadecano, e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 3.19 (Anexo D).

Tabela 3.19 - Concentração dos poluentes na mistura extractante

Composto	Concentração (mg/L)
xileno	28,43
naftaleno	229,84
hexadecano	288,42

Efectuou-se a destilação de 100 mL da mistura e dosearam-se os contaminantes na fase destilada e residual. Os resultados de dois ensaios apresentam-se na Tabela 3.20

Tabela 3.20 - Resultados obtidos na destilação

	Massa inicial (mg)	Massa no destilado (mg)		Massa no resíduo aquoso (mg)	
		1º ensaio	2º ensaio	1º ensaio	2º ensaio
xileno	2,84	0,17	0,52	2,27	1,88
naftaleno	22,98	0,31	0,18	20,21	20,64
hexadecano	28,84	0,54	0,33	24,44	24,17

A Figura 3.19 apresenta a variação entre a concentração inicial e a concentração verificada após a destilação.

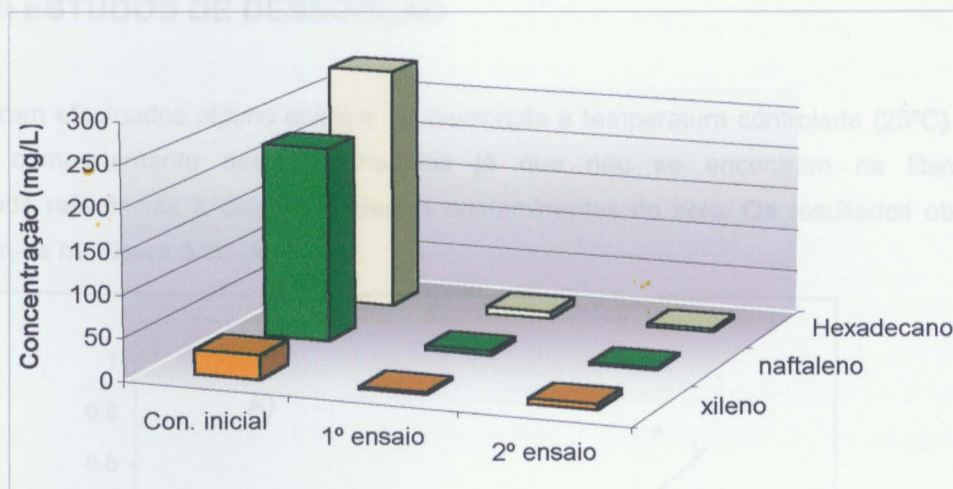


Figura 3.19 - Concentração dos contaminantes antes e depois da destilação

Estes ensaios demonstraram que a destilação é um método eficaz para regenerar os solventes. Embora a coluna utilizada não permita a separação da acetona do acetato de etilo. O balanço de massa ao solvente indica perdas da ordem dos 10% na destilação, e o balanço aos contaminantes indica em média 85% de detecção nas fases orgânica e residual.

Foi efectuada uma tentativa de determinar a composição do destilado, para avaliar a presença de água para o que se fez passar 5 mL de destilado num leito de sulfato de sódio anidro. O sal foi mantido num excicador, até apresentar massa constante.

Decorridas oito horas a massa tinha estabilizado num valor de 0,0002 mg de acréscimo, o que indica que a presença da água é residual.

A concentração em acetato de etilo foi avaliada recorrendo a uma titulação com hidróxido de sódio através de uma reacção de saponificação (Ghjeffery, 1992).

Os resultados indicam a presença de 31% em massa deste componente, no entanto é de que referir que esta titulação depende de uma reacção, que é difícil garantir que seja completa, pelo que tal percentagem pode não ser exacta.

Figura 3.20 - Isotérmicas de desorção de xileno (A), naftaleno (B) hexadecano (C) a 25°C

3.9 ESTUDOS DE DESSORÇÃO

Foram efectuados alguns ensaios de dessorção a temperatura controlada (25°C) para avaliar o comportamento destes compostos já que não se encontram na literatura especializada referências à dessorção destes contaminantes do solo. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 3.20 (Anexo E).

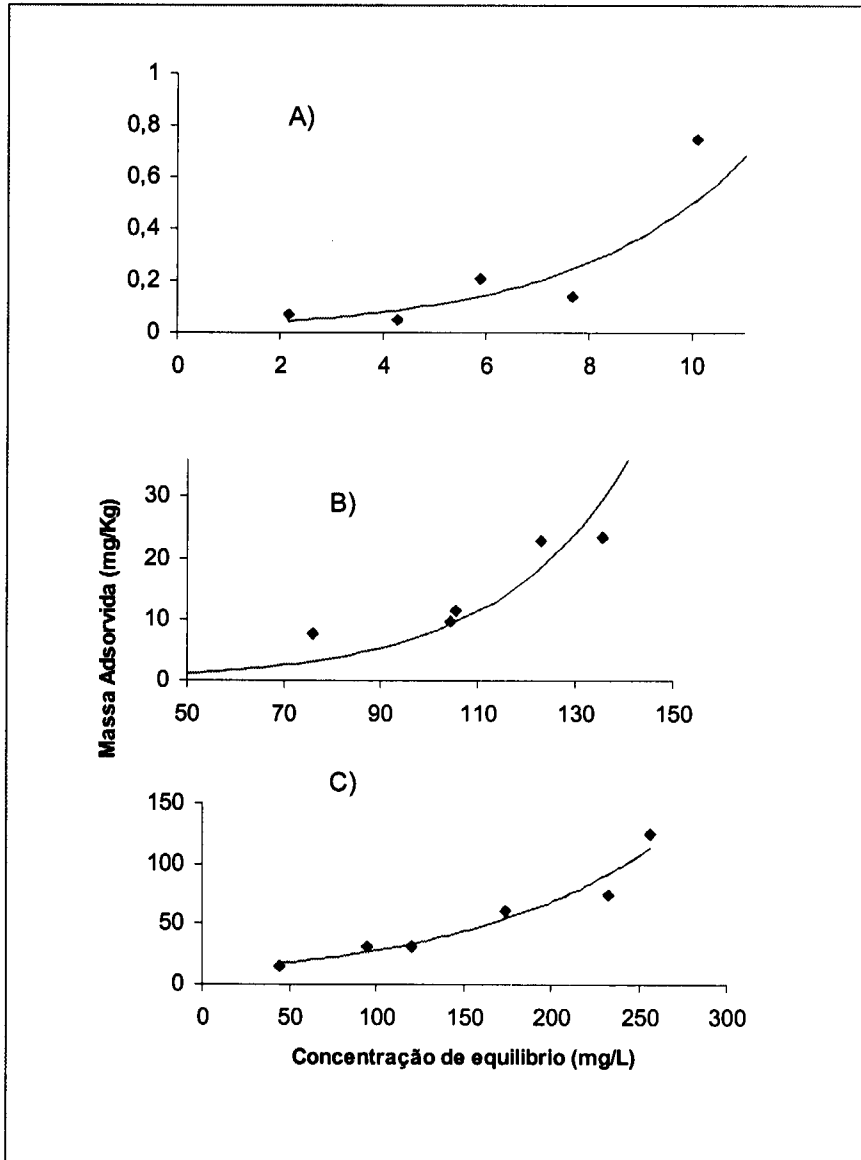


Figura 3.20 – Isotérmicas de dessorção do xileno (A), naftaleno (B) hexadecano (C) a 25°C

O comportamento dos três contaminantes é idêntico, apresentando uma tendência exponencial. Não foram efectuados os ajustes normais aos modelos de Langmuir, Freundlich e B.E.T. por se entender que os dados obtidos não são em quantidade suficiente nem cobrem toda a gama de concentrações possíveis pelo que os resultados desses ajustes seriam erróneos.

3.10 PROPOSTA DE APLICAÇÃO

Após realizados os ensaios atrás referidos chegou-se a duas propostas de aplicação do processo estudado. Os diagramas de fluxo correspondentes estão representados nas Figuras 3.21 e 3.22.

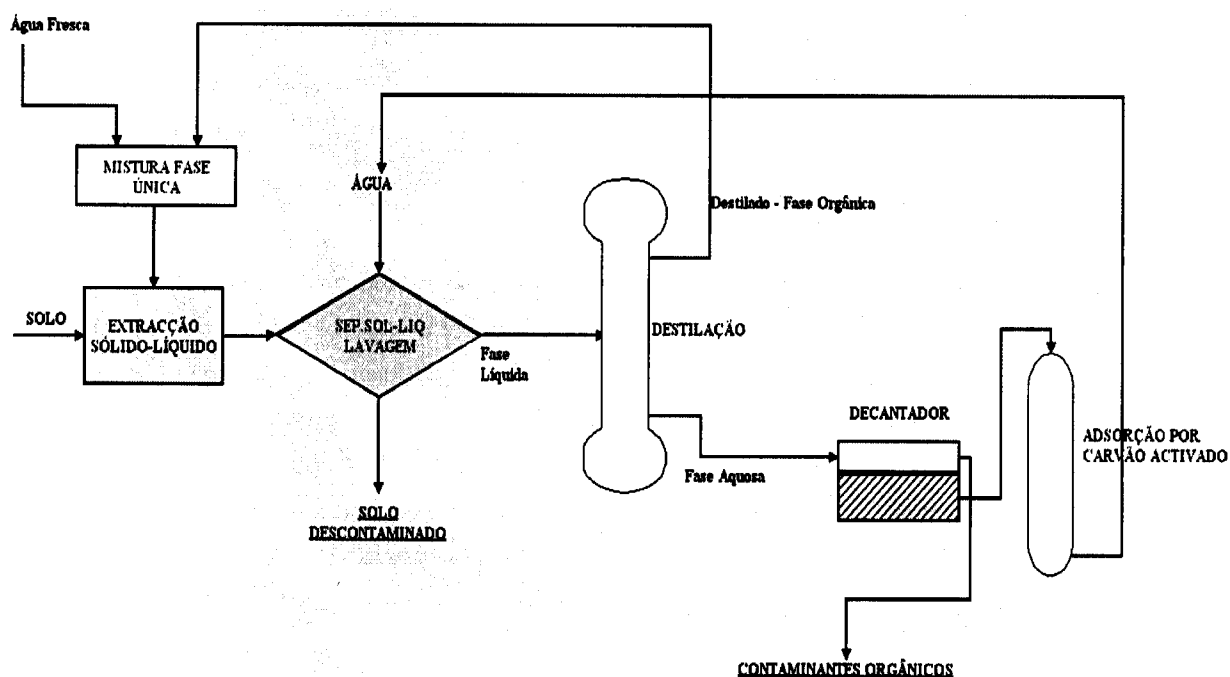


Figura 3.21 – Diagrama proposto para instalação de extracção por solventes (destilação total do extractante)

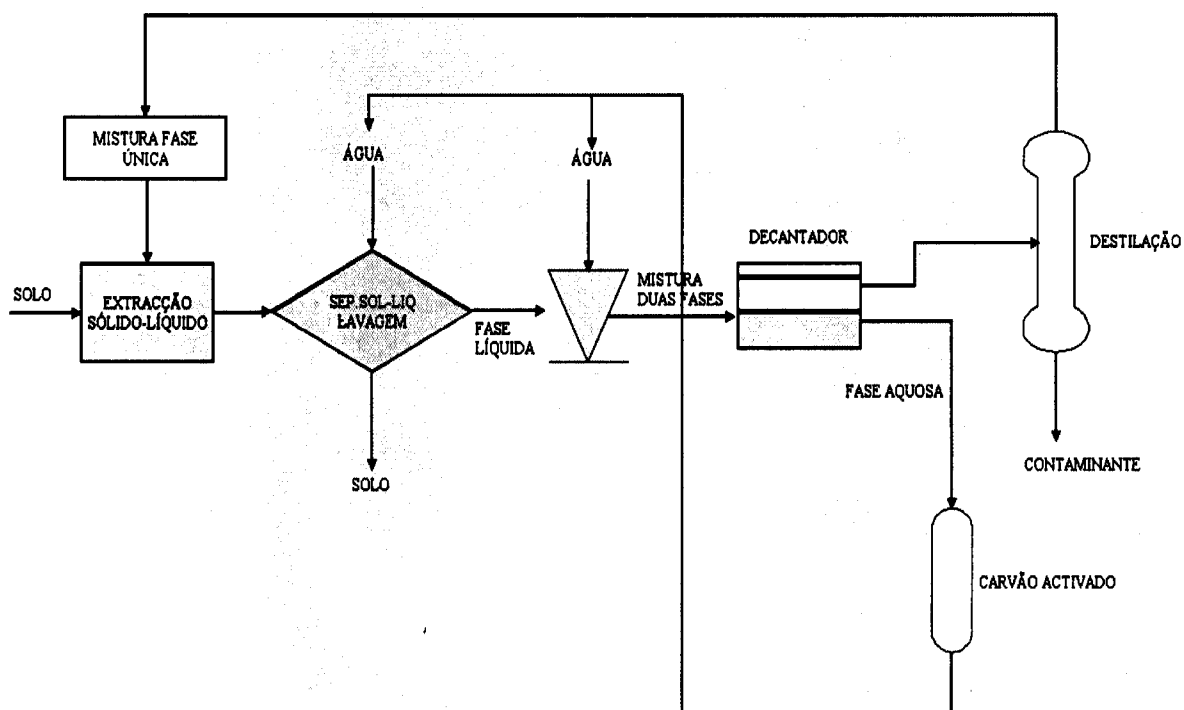


Figura 3.22 – Diagrama proposto para instalação de extracção por solventes (destilação fase orgânica do extractante)

O primeiro esquema proposto apresenta o inconveniente de toda a fase líquida seguir para a coluna de destilação, logo o volume a tratar será maior, com todas as implicações que isso implica no consumo de utilidades.

No segundo esquema só a fase orgânica é destilada sendo a fase aquosa retirada por variação na miscibilidade da mistura. Neste modo de operar parte da acetona continuará dissolvida na fase aquosa não sendo recuperável, e sobrecarregará o tratamento secundário de absorção em leito de carvão activado.

Uma decisão efectiva de qual o melhor opção exigirá estudos à escala piloto que ainda não foram realizados.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4 CONCLUSÕES

Do trabalho realizado conclui-se que dos três constituintes da mistura extractante água, acetona e acetato de etilo, é este ultimo que mais contribui para o desempenho do processo.

Conclui-se ainda que a mistura acetato de etilo – acetona - água é efectivamente capaz de remover do solo os compostos estudados, apresentando uma cinética rápida que conduz a um valor de remoção máximo de aproximadamente 85% para todos os compostos, num tempo de agitação de 10 minutos.

Uma relação sólido líquido de 1 para 2 é suficiente para obter resultados de remoção aceitáveis, mas quando aumentada de 1 para 8 os valores de remoção aumentam em média 8%. A opção contactos múltiplos foi considerada mas os resultados obtidos na eficiência de remoção não são significativamente diferentes, sendo necessário para aplicações futuras ajustar estes dois parâmetros não só à eficiência da extracção como aos níveis de reabilitação pretendidos.

As propriedades do solo nomeadamente a granulometria e o teor de carbono orgânico influenciam o processo, sendo os valores mais baixos de remoção obtidos para a fracção mais fina do solo. Os valores mais elevados, da ordem dos 96%, foram obtidos num ensaio realizado com areia que apresenta um teor de matéria orgânica mínimo.

A destilação mostrou ser um método eficiente para efectuar a regeneração dos solventes utilizados podendo ser usada como modo de concentração dos contaminantes para tratamento posterior.

Os contaminantes utilizados neste estudo apresentavam fórmulas estruturais diversas, mas esse facto não se reflectiu em geral, no comportamento do poluente pelo que se conclui não ser um factor importante nos resultados obtidos.

Os contaminantes utilizados, não obstante serem compostos com pontos de ebulição relativamente elevados, tendem a ter um movimento ascendente preferencial no solo pelo que uma parte significativa passa naturalmente à fase gasosa.

Em trabalhos futuros será importante avaliar o desempenho destes solventes na remoção de outro tipo de contaminantes comuns do solo, nomeadamente compostos halogenados, nitroaromáticos, PAHs já que é relativamente vulgar ocorrerem casos de contaminação conjunta de compostos diferentes.

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adams J.A, Reddy K.R. ;*"Extend of Biodegradation in Saturated Soil Column During Air Sparging"* Ground Water Monitoring and Remediation 23 (3) 445-449, **2003**.

Albro P.W., Fishbein L. ;*"Absorption of Aliphatic Hydrocarbons by Rats "* Biochimica et Biophysica Acta 219 (2) 437-449, **1970**.

Anderson William C.; *"Solvent / Chemical Extraction " Innovative Site Remediation Technology"*, Water Environment Federation, **1995**.

Bispo M., Jourdain J., Jauzein M.; *"Toxicity and Genotoxicity of Industrial Soils Polluted by Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs)"*; Organic Geochemistry 30 947-952, **1999**.

Campalholo J.F, Akgerman A.; *"Modelling of soil Vapour Extraction (SVE). 2.Biodegradation Aspects of soil Vapour Extraction"* Waste Management 15 (5-6) 391-397, **1995**

Carter Martin R.;*"Soil Sample and Methods of Analysis"* Canadian Society of Soil Science, Lewis **1993**.

Chaves das Neves H. J., Freitas A. M. Costa; *"Introdução à Cromatografia Gás-líquido de Alta Resolução"*, Dias de Sousa Lda. 1ª edição ,**1996**.

Chiou Cary T., McGroddy Susan E., Kile Daniel E.; *"Partition Characteristic of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments"*; Environmental Science and Technology 32 264-269, **1998**.

Clayton G. D., Clayton F. E.; *"Patty's Industrial Hygiene and Toxicology"* Vol 2 A Toxicolog 3ª edição Nova Iorque, **1982**.

Crookes M.J., Dobsom S., Howe P.D.; *"Environmental Hazard Assessment: Xylenes"* Toxic Substances Division. Department of the Environment London, **1993**.

Dadkhah Ali A., Aydim Akgerman; *"Hot Water Extraction With in Situ Oxidation: PAHs Removal From Soil"*, Journal of Hazardous Materials B 93 307-320, **2002**.

DeFilippis P., Chianese A., Pochetti F.; *" Removal of PCBs from mineral Oils"*, Chemosphere 35 (8) 1659-1667, **1997**.

Diário da República série B nº 285 de **1996**.

EPA, Ecotox Glossary disponível em :<http://www.epa.gov/ecotox/help/glossary.htm>

EPA *"Guide for Conducting Treatability Studies Under CERCLA Solvent Extraction"* nº 540/R-92/016a, **1992**.

EPA, *"Terra-Kleen Response Group-Solvent Extraction Technology – Innovate Technology Evaluation Report"* EPA / 540/R-94/521, **1998**.

EPA, *"A Citizens Guidance to Solvent Extraction"* EPA 542-F-01-009, em: www.epa.gov/superfund/sites, **2001**.

EPA, *"How to Evaluate Alternatives Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites"* EPA-B-95 -007, em: www.epa.gov/superfund/sites, **1995**.

EPA, *Drinking Water Health Advisors For 15 Volatile Organic Compounds* EPA 90-25921, **1990**.

EPA, Working Group *"An Exposure Assessment for Benzo(A)Pyrene and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"* Naphthalene EPA-440-4-85-020, **1982**.

EPA, *"A Citizens Guidance to Soil Vapour Extraction and Air Sparging"* EPA 542-F-01-006 em: www.epa.gov/superfund/sites, **2001**.

Esposito A., Del Borghi, Vegliò F.; *"Investigation of Naphthalene Sulfonate Compounds Sorption in a Soil Artificially Contaminated Using Batch and Column Assays"*, Waste Management 22 937-943, **2002**.

Felsot A. S.; *"Options for Cleanup and Disposal of Pesticides Wastes Generated on a Small-Scale"* Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 31 (3) 365-381, **1996**.

Ferrario J. B., Deleon I.R., Tracy R.E.; *"Evidence For Toxic Anthropogenic Chemicals in Human Thorombogenic Coronary Plaques"* Archives of environmental contamination and toxicology 14 (5) 529-534, **1985**.

Fowlie A.J., Grasso P., Briges J.W., *"Renal and Hepatic Lesions Induced by 2,2,4-Trimethylpentane"* Journal Of Applied Toxicology 7 (5) 335-341, **1987**.

Ghjeffery, Basset J., Mendhan J.; *"Vogel, Análise Química Quantitativa"* R.C. Denney 5ª edição **1992**.

Hawthorne Steven B., Grabanki Carol B.; *"Vaporization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) From Sediments at Ambient Conditions"*, Environmental Science & Technology 34 (20) 4348-4353, **2000**.

Hesse P.R.; *"A Textbook of Soil Chemical Analysis"*, Chemical Publishing, Nova Iorque, **1972**.

Hue N., Campbell S., Li Q.X., Lee C.R., Fond J.; *"Reducing Salinity and Organic Contaminants in the Pearl Harbour Dredged Material using Soil Amendments and Plants"*, Remediation 45-63, **2002**.

IARC - *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemical To Man*. Geneva: World Health Organisation, International Agency For Research on Cancer, **1989**.

IPCS - International Programme on Chemical Safety; *"Environmental Health Criteria 207:acetone"* 1-7, **1998**.

IRIS - Integrated risk information system, disponível em <http://www.epa.gov> , actualizado em **2000**.

Johnston C.D., Rayner J.L., Briegel D.; *"In Situ Air Sparging for Removal NAPL Gasoline from a Sandy Aquifer Near Perth, Western Australia"*, Journal of Contaminant Hydrology 59 (1-2) 87-11, **2002**.

Khodadoust Amid P., Suidam Makram T., Acheson Carolyn M., Brenner Richard C.; *"Remediation of Soils Contaminated With Wood Preserving Wastes: Crosscurrent and Countercurrent Solvent Washing"*, Journal of Hazardous Materials B. 64 167-179, **1999**.

Khodadoust Amid P., Bagchi Rajesh, Suidan Makram T., Brenner Richard C., Sellers Neal G.; *"Removal of PAHs From Highly Contaminated Soils Found at Prior Manufactured Gas Operations"* Journal of Hazardous Materials B 80 159-174, **2000**.

Korsak Z., Sokal J. A., Wasiela T., Swiercz R.; *"Toxic Effects of Acute Exposure to Particular Isomers in Animal "*; Polish Journal of Occupational Medicine 3 (2) 221-226, **1990**.

Kulman M.I., Greenfield T.M.; *" Simplified Soil Washing Processes For a Variety of Soils "*Journal of Hazardous Materials; (66) 31-45, **1999**.

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, *"Ensaio para controlo de terraplanagens"* Documentação normativa E 219, **1987**.

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, *"Os Solos Contaminados. a Situação em Portugal"*, Rel. 73/98-Np; **1998**.

Loehr Raymond C., McMillen Sara J., Webster Matthew T.; *"Predictions of Biotreatability and actual Results: Soils With Hydrocarbons"*; Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management .78-87, **2001**.

Loehr Raymond C., Webster Matthew T., Johnston Deborah L., Kegel Erika M., Meyers Jeffrey D.; *"Remediation of Petroleum Refinery Waste Ponds Contents: A case Study"*; Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management 4 (4) 140-147, **2000**.

Loehr Raymond C.; *"Environmentally Protective Endpoints: An Important Component of Risk-Based Site Remediation Decisions"*; Environmental Regulation and Permitting .45-50, **1999**.

Lourenço J. *"Remediação de Solos - Extracção de Vapor "* Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto; **1998**.

Lyman W. J., *"Handbook Of Chemical Property Estimation Methods "*, Nova Iorque McGraw Hill, **1982**.

Majid, S. Argue, Sparks B. D.; *"Removal of Arocol 1016 From Contaminated Soil by Solvent Extraction Soil Agglomeration Process"*, Journal Environmental Engineering and Science 1 59-64, **2002**.

Malina G., Grotenhuis J.T.C.; *"The Role of Biodegradation During Bioventing of Soil Contaminated With Jet Fuel"*; Applied Biochemistry And Biotechnology 88 (1-3) 59-76, **2000**.

Mann Michael J.; *"Full-Scale and Pilot-Scale Soil Washing"* Journal of Hazardous materials; (66) 19-136, **1999**.

McCutcheon Steven C., *"The Science and Practice of Phytoremediation"*, US EPA National Exposure Research Laboratory; **2000**.

Meckes M. C., Wagner T. J., Tillman J., Kriemeyer S.; *"Site Demonstration of Basic Extractive Sludge Treatment Process"* Journal of Air & Waste Management Association, 43 (9). 1274-1279, **1996**.

Mihopoulos PG, Suidan M.T., Sayles G.D.; *"Complete Remediation of Contaminated Unsaturated Soils by Sequential Anaerobic-Aerobic Bioventing"* Water Science and Technology; 43 (5) 365-372, **2001**.

Miller James N., Miller Jane C.; *"Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry "* Prentice Hall

4ª edição, 2000.

Nardella A., Sisto R.; *"Reclamation of Wet Polluted Soils by Solvent Extraction"* Livro de resumos de Contaminated soil'98 1059-1060 **1998**.

Nardella Alessandro, Massetti Felicia, Tomaciello Rafaella; *"Clean Up of Polluted Wet Soils by Solvent Extraction"*; Environmental Progress 18 (4) 243-249, **1999**.

Newman Lee A., Wang Xiaoping, Muiznieks Indulis A., Ekuan Gordon, Ruszaj Martin, Cortelluci Remi, Domroes David, Karscig George, Newman Tim, Crampton Robert S., Hashmonay Ram A., Yost Michael G, Heilman Paul E., Duffy James., Gordon Milton P, Strand Stuart E.; *"Remediation of Trichloroethylene in an Artificial Aquifer With Trees: A controlled Field Study"* Environmental Science and Technology 33 2257-2265, **1999**.

Noll Kenneth E., Vassilios Gounaris, Wain-Sun Hou, *"Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control"*, Lewis Publishers, **1991**.

OSHA – *"Occupational Health Guidelines for Chemical hazards"* publicação 81-123 Washington, Government Print Office, **1981**.

Paquin Daniel, Richard Osgoshi, Campbel Sonia, Li Qing X.; *"Bench-Scale Phytoremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon - Contaminated Marine Sediments With Tropical Plants"*; International Journal of Phytoremediation 4(4) 97- 313, **2002**.

Paralta Eduardo A., Stigter Tibor Y., Salgueiro Ana R.; *"Caracterização Hidroquímica do Complexo Gabro-Diorítico da Região de Beja e Modelação Hidrogeoquímica Phreeqc da Composição da Água Sob Influência Climática - Resultados Preliminares"* Livro de resumos do Congresso da água 2000, Associação Portuguesa de Recursos Hídricos; **2000**.

Perry Robert H., Green Don W.; *"Perry's Chemical Engineer's Handbook"* 6ª edição, McGraw Hill, **1984**.

Picado A., Nogueira A., Baeta-Hall L., Mendonça E. Rodrigues M.D., Martins A., Anselmo A. M., *"Landfarming in PAH - Contaminated Soil"* Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic /Hazardous Substances & Environmental Engineering, 36 (9) 1579-1588, **2001**.

Pignatello Joseph J.; *"Soil Organic Matter as a Nanoporous Sorbent of Organic pollutants"*; Advances in Colloid and Interface Science 76-77 445-467, **1998**.

REA - 1999, Relatório do Estado do Ambiente, Ministério do Ambiente em:
<http://www.iambiente.pt/rea99/adquira.html>; **1999**.

REA- 2001, Relatório do Estado do Ambiente, Ministério do Ambiente em: <http://www.apea.pt>; **2001**.

Reddy K.J., Reddy Chintham, “ *Sequentially Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals in Low Buffering Clayey Soil*”, Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 129 (3) 263 - 277, **2003**.

Rike A.G., Haugen K.B., Borresen M., Engene B. Kolstad P., “ *In Situ Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Frozen Artic Soils*” Cold Regions Science and Technology 32 (2) 97-120, **2003**.

Rozman K. “ *Hexadecane Increases Toxicity of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-Dioxin: is Brown Adipose Tissue the Primary Target In 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-P-Dioxin-Induced Wasting Syndrome?*” Biochem Biophys Res Commun 125 (3). 996 1004, **1985**.

Sahle-Demessie E., Richardson T.; “ *Cleaning Pesticides Contaminated Soils: Comparing Effectiveness of Supercritical Fluid Extraction With Solvent Extraction and Low Temperature Thermal Desorption*”, Environmental Technology, **2000**.

Sawyers Clair N., McCarty Perry L., Parkin Gene F.; “ *Chemistry for Environmental Engineering*” McGraw Hill International Editions 4ª edição, **1994**.

Schnoor Jerald L.; “ *Phytoremediation Technology Evaluation Report*” Department of Civil and Environmental Engineering The University of Iowa, **1997**.

Schreier Cindy G., Walker William J., Burns Jim, Wikenfeld Robert; “ *Total Organic Carbon as a Screening Method for Petroleum Hydrocarbons*”, Chemosphere 39(3), 503-510 **1998**.

Shah J.K., Sayles G.D, Suidan M.T., Mihopoulos P kaskassian S.; “ *Anaerobic Bioventing of Unsaturated Zone Contaminated with DDT and DNT*”, Water Science and Technology; 43 (2) 35-42, **2001**.

She P., Lui Z., Ding F.X., Yang J. G., Lui X.; “ *Surfactant Enhance Electroremediation of Phenantrene*” Chinese Journal of Chemical Engineering, 11 (1) 73-78, **2003**.

Sidney R, “ *Ethyl Browning's Toxicity And Metabolism Of Industrial Solvents 1:Hydrocarbons*” 2ª Edição Amesterdão-Nova Iorque- Oxford Elsevier, **1987**.

- Silva A.A, Alvim A.J.S.; Santos M. J.; *"Métodos de Análise de Solos , plantas e águas "* Pedagogia, 10(3) 668 ,**1975**.
- Straube W.L., Nestler C.C., Hansen L.D., Ringleberg D., Pritchard P.H., Jones-Meehan J.; *"Remediation of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) Through Landfarming Whit Biostimulation and Bioaugmentation "*, Acta Biotechnologica 23 (2-3) .179-196, **2003**.
- Talley Jeffrey W., Ghosh Upal, Tucker Samuel G., Furey John S., Luthy Richard G.; *"Particle-Scale Understanding of the Bioavailability of PAHs in sediment"*, Environmental Science Technology. 36 477-483, **2002**.
- The Merck Index - an Encyclopaedia Of Chemicals Drugs And Biologicals 11ª Edição Merck & Co., Inc, **1989**.
- TNRCC - Method 1005, *"Total Petroleum Hydrocarbons "*Texas Natural Resource Conservation Commission, **2001**.
- Tomlin, C.D.S. *"The Pesticides Manual: A Word Compendium"* British Croups Protection Council, 11ª Edição, **1997**.
- Trowbridge T.D., Holcombe T.C.; *"The Carver-Greenfield Process: Dehydration/ Solvent Extraction Technology for Waste Treatment"*, Environmental Progress 15 (3) 213-220,**1996**.
- USACE, *"Properties of Common Organic Pollutants"*, USA Army Corps of Engineers", **2002**.
- Wade Weisman; *"Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media"*, Air Force Laboratory Operational Toxicology, **1998**.
- Ward O., Singh A., Van Hamme J.; *"Accelerated Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons"* Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 30 (5) 260-270, **2003**.
- Wong J.H.S., Hicks R.E., Probststein R.F. *"EDTA-Enhance Electroremediation of Methal Contaminated Soils"* Journal of Hazardous Materials 55 (1-3) 61-79, **1997**.
- Yeo S. D., Tuncer E., Akgerman A. *"Adsorption of Volatiles Organic Compounds on Soil and Prediction of Desorption Breakthroughs"* Separation Science and Technology 35 (15) 2497-2512, **1997**.

Anexo A

Desenvolvimento analítico

Os padrões foram preparados por pesagem directa dos compostos a utilizar como contaminantes, e por diluição rigorosa dos padrões mais concentrados.

Tabela A1 - Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Trimetilpentano

Concentração mg/L		Áreas V.min		Área média V.min	DPR (%)
832,65	14105562	13374331	13144979	13541624	3,70
475,80	8474216	8521390	8294737	8430114	1,42
237,90	3966890	3974577	3732839	3891435	3,53
95,16	1635258	1585987	1601489	1607578	1,57
47,58	682524	657487	679495	673169	2,03
23,79	402113	388702	392368	394394	1,76
11,89	167820	169463	166055	167779	1,02
5,95	91126	99590	89793	93503	5,68
4,76	68496	67780	63728	66668	3,86

Tabela A2 - Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Xileno

Concentração mg/L		Áreas V.min		Área média V.min	DPR (%)
768,95	13269926	12108084	12697611	12691874	1,58
578,00	9513252	9576998	9921814	9670688	2,27
439,40	7425946	7234190	7394575	7351570	1,40
289,00	5139409	4702179	4924510	4922033	4,44
258,80	4529951	4696334	4692449	4639578	2,05
87,88	1832124	1792116	1794960	1806400	1,24
51,76	916876	863392	940557	906942	4,36
43,94	793051	757257	754580	768296	2,80
21,97	406890	394561	435381	412277	5,08
10,96	182243	169894	169339	173825	4,20
5,493	82492	89020	83557	85023	4,12
4,39	66474	62593	60519	63195	4,78

Tabela A3 - Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Naftaleno

Concentração mg/L		Áreas V.min		Área média V.min	DPR (%)
824,32	15620253	14420673	15248990	15096639	4,07
471,04	8795323	8569153	8698142	8687539	1,31
216,00	4043161	4078592	4319514	4147089	3,63
128,12	2291032	2280921	2334298	2302084	1,23
47,10	972398	858607	865719	898908	7,09
23,55	524819	473052	534079	510650	6,44
11,78	206719	209471	205357	207182	1,01
5,89	105361	108274	108110	107248	1,53
4,71	68884	69045	70068	69332	0,93

Tabela A4 - Valores utilizados para a construção da curva de calibração do Hexadecano

Concentração mg/L		Áreas V.min		Área média V.min	DPR (%)
757,120	13363363	13634920	13796832	13598372	1,61
220,60	3728611	3714765	3858521	3767299	7,61
399,60	6983501	6844372	7137639	6988504	2,10
79,92	1416275	1368459	1429259	1404664	2,28
43,26	812016	772902	740073	774997	4,65
21,63	448553	422171	492724	454483	7,84
10,82	207641	194993	182343	194992	6,49
5,41	100793	98282	99744	99606	1,27
4,33	70337	72786	65088	69404	5,67

Para o estudo da linearidade foram calculados os parâmetros seguidamente indicados (Miller , 2000)

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_i - Y_{Cal})^2}{(n - 2)}}$$

onde:

$S_{y/x}$ - Parâmetro estatístico

Y_i - valores das áreas obtidos experimentalmente

Y_{Cal} - valores de áreas calculados, para cada valor de x com base no ajuste linear

n- número de pontos experimentais

O desvio padrão do declive S_b foi calculado segundo a seguinte expressão:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - x_{médio})^2}}$$

sendo:

x_i - Valor da concentração do padrão

$x_{médio}$ - Valor médio da concentração

O desvio padrão da ordenada na origem foi calculado segundo a seguinte expressão:

$$S_a = S_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \times \sum_i (x_i - x_{médio})^2}}$$

Os intervalos de confiança do declive(b) e da ordenada na origem foram determinados de acordo com:

$$IC = t \times S_b$$

$$IC = t \times S_a$$

onde t é o valor da distribuição t student para um nível de confiança de 95%

Os limites de detecção foram calculados utilizando os valores mais baixos da curva de calibração e recalculando o parâmetro $S_{y/x}$ já que é muito difícil estimar a variação do branco em cromatografia gasosa.

Tabela A5 - Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do Trimetilpentano

x_i	x_i^2	y_i	y_{cal}	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - x_{médio})^2$
832,65	693306,02	13541624	13820045	7,75E+10	409368,14
475,80	226385,64	8430114	7900974	2,80E+11	80071,36
237,90	56596,41	3891435	3954927	4,03E+09	2031,20
95,16	9055,43	1607578	1587299	4,11E+08	9539,66
47,58	2263,86	673169	798089	1,56E+10	21097,90
23,79	565,96	394394	403484	8,26E+07	28574,92
11,89	141,49	167779	206182	1,47E+09	32737,90
5,95	35,37	93503	107531	1,97E+08	34925,50
4,76	22,64	66668	87801	4,47E+08	35371,52
$x_{médio}$	$\sum x_i^2$	$y_{médio}$		$\sum (y_i - y_{cal})^2$	$\sum (x_i - x_{médio})^2$
192,83	988372,82	3207362,8		3,80E+11	653718,09

Tabela A6 - Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do Xileno

x_i	x_i^2	y_i	y_{cal}	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - x_{médio})^2$
768,95	591284,10	12691874	12807416	1,33E+10	308656,96
578,00	334084,00	9670688	9647957	5,17E+08	132947,05
439,40	193072,36	7351570	7354681	9,68E+06	51084,61
289,00	83521,00	4926645	4866163	3,66E+09	5718,24
258,80	66977,44	4529951	4366474	2,67E+10	2062,89
87,88	7722,89	1806400	1538431	7,18E+10	15750,49
51,76	2679,10	898886	940790	1,76E+09	26121,33
43,94	1930,72	768296	811400	1,86E+09	28710,24
21,97	482,68	412277	447885	1,27E+09	36638,15
10,98	120,67	173825	266127	8,52E+09	40964,12
4,39	19,31	63195	157072	8,81E+09	43675,55
5,49	30,17	85023	175248	8,14E+09	43217,61
$x_{médio}$	$\sum x_i^2$	$y_{médio}$		$\sum (y_i - y_{cal})^2$	$\sum (x_i - x_{médio})^2$
213,38	1281924,44	4207196,7		1,10E+11	664145,41

Tabela A7 – Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do Naftaleno

x_i	x_i^2	y_i	y_{cal}	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - x_{médio})^2$
824,32	679503,46	15096639	15140477	1,92E+09	399195,05
471,04	221878,68	8687539	8664501	5,31E+08	77583,89
216,00	46656,00	4147089	3989363	2,49E+10	552,20
128,12	16414,73	2302084	2378435	5,83E+09	4144,93
47,10	2218,79	898908	893330	3,11E+07	21140,33
23,55	554,70	510650	461599	2,41E+09	28543,82
11,77	138,67	207182	245733	1,49E+09	32661,58
5,89	34,67	107248	137800	9,33E+08	34824,47
4,71	22,19	69332	116213	2,20E+09	35265,37
$x_{médio}$	$\sum x_i^2$	$y_{médio}$		$\sum (y_i - y_{cal})^2$	$\sum (x_i - x_{médio})^2$
192,50	967421,89	3558519		4,02E+10	633911,6

Tabela A8 - Cálculos dos valores médios necessários para a determinação dos parâmetros de linearidade do hexadecano

x_i	x_i^2	y_i	y_{cal}	$(y_i - y_{cal})^2$	$(x_i - x_{médio})^2$
757,12	573230,69	13598372	13492677	1,12E+10	343056,67
399,60	159680,16	6988504	7111660	1,52E+10	52070,86
220,60	48664,36	3767299	3916868	2,24E+10	2419,70
79,92	6387,21	1404664	1406011	1,81E+06	8370,35
43,26	1871,77	774997	751775	5,39E+08	16421,29
21,63	467,94	454483	365687	7,88E+09	22433,33
10,82	116,99	194992	172643	4,99E+08	25790,30
5,41	29,25	99606	76121	5,52E+08	27556,53
4,33	18,72	69404	56817	1,58E+08	27916,80
$x_{médio}$	$\sum x_i^2$	$y_{médio}$		$\sum (y_i - y_{cal})^2$	$\sum (x_i - x_{médio})^2$
171,41	790467,09	3039147		5,83E+10	526035,8

Tabela A9 - Parâmetros do estudo de linearidade

Composto	$S_{y/x}$	S_b	S_a
Trimetilpentano	232918,11	288,08	95465,65
xileno	104785,42	128,58	42025,21
Naftaleno	75794,77	95,20	31211,28
Hexadecano	91296,10	125,88	37304,84

Tabela A10 - Intervalos de confiança para o declive e ordenada na origem para um nível de confiança de 95%

	IC declive	IC ordenada na origem
Trimetilpentano	651,05	215752,37
xileno	280,30	91614,95
Naftaleno	215,15	70537,49
Hexadecano	284,48	84308,95

Tabela A11 - Limites de detecção

composto	X (mg/L)	Y(V.min)	$S_{y/x}$ (V.min)	LD (mg/L)
Trimetilpentano	95,16	1607578	12987,67	2,28
	23,79	394394		
	11,89	167779		
	5,95	93503		
	4,76	66668		
	0	0		
	51,76	898886		
xileno	43,94	768296	7712,74	1,31
	10,98	173825		
	4,39	63195		
	5,49	85023		
	0	0		
	128,12	2563983		
naftaleno	47,10	898908	32237,71	4,81
	23,55	510650		
	11,77	207182		
	4,71	69332		
	5,89	107248		
	0	0		
	79,92	1404664		
Hexadecano	43,26	774997	7702,45	1,31
	10,82	194992		
	4,33	69404		
	5,41	99606		
	0	0		

Tabela A12- Ensaios de repetibilidade

Composto	Conc. (mg/L)	Área (V.min)						Área média (V.min)	DPR (%)
Trimetilpentano	33,34	459001	456236	451184	457465	427267	440993	448691	2,76
Xileno	25,68	373935	383940	373466	384853	366443	367889	375088	2,08
Naftaleno	18,90	252996	268557	263635	245562	252142	259999	257149	3,29
Hexadecano	42,10	568000	560827	543629	567775	550948	530929	553685	2,66

Tabela A13- Ensaios de precisão intermédia

Composto	Conc. (mg/L)	Área (V.min)						Área média (V.min)	DPR (%)
Trimetilpentano	11,89	167820	169463	166055	154107	181152	176607	167820 169463 166055 168727	4,50
Xileno	10,98	182243	169894	169339	160932	191732	174679	182243 169894 169339 174477	5,51
Naftaleno	11,77	206719	209471	205357	222217	225513	218337	206719 209471 205357 212129	3,79
Hexadecano	10,82	207641	194993	182343	212906	183621	194636	207641 194993 202343 197902	5,27

Foram realizados testes de recuperação em três níveis de concentração os resultados apresentam-se nas tabelas seguintes

Tabela A14 - Ensaio de recuperação para concentração $\cong 500$ mg/L

Composto	Conc Real (mg/L)		Áreas (V.min)			Área média (V.min)	DPR (%)	Conc. Calculada (mg/L)	Recuperação (%)
Trimetilpentano	512,24	8293601	8537933	8430036	8420523	1,45	514,70	100,48	
Xileno	510,66	8861362	9088406	9062854	9004207	1,38	435,62	85,31	
Naftaleno	515,36	9201213	9676146	9384404	9420588	2,54	417,77	81,06	
Hexadecano	513,35	8144109	9442066	8121603	8569259	8,82	420,21	81,86	

Tabela A15 - Ensaio de recuperação para concentração $\cong 250$ mg/L

Composto	Conc Real (mg/L)		Áreas (V.min)			Área média (V.min)	DPR (%)	Conc. Calculada (mg/L)	Recuperação (%)
Trimetilpentano	251,44	4025649	4005601	4253452	4094901	3,36	245,73	97,73	
Xileno	252,98	4334963	4329583	4574559	4413035	3,17	209,61	82,86	
Naftaleno	250,67	4456832	4542911	4789542	4596428	3,76	200,11	79,83	
Hexadecano	251,99	3610434	4058438	4438208	4035693	10,27	194,29	77,10	

Tabela A16 - Ensaio de recuperação para concentração $\cong 100$ mg/L

Composto	conc Real (mg/L)		Áreas (V.min)			Área média (V.min)	DPR (%)	Conc. Calculada (mg/L)	Recuperação (%)
Trimetilpentano	118,67	1867859	1898258	1878576	1881564	0,82	106,57	89,81	
Xileno	119,39	2088174	2128974	2173694	2130281	2,01	95,50	79,99	
Naftaleno	118,08	2169415	2194450	2276987	2213617	2,54	90,96	77,04	
Hexadecano	118,92	1980702	2328686	2264978	2191455	8,45	99,58	83,73	

Anexo B

Diagrama de fases

Apresentam-se os resultados utilizados para do traçado do diagrama trifásico Acetato de Etilo-Acetona-Água, após a conversão de volume para percentagem massa, os resultados apresentados são os melhores de três ensaios.

Tabela B1 Valores utilizados para a construção do diagrama trifásico acetato de etilo acetona água os valores

% acetona	% água	% eter
0,356	0,250	0,394
0,358	0,226	0,416
0,356	0,205	0,439
0,339	0,153	0,508
0,12	0,75	0,13
0,27	0,57	0,15
0,31	0,48	0,21
0,33	0,41	0,25
0,19	0,10	0,71
0,27	0,10	0,62
0,336	0,426	0,238
0,356	0,322	0,322
0,361	0,254	0,384
0,362	0,229	0,409
0,361	0,208	0,431
0,120	0,758	0,123
0,272	0,573	0,155
0,306	0,484	0,209
0,330	0,418	0,252
0,335	0,121	0,544
0,302	0,096	0,602
0,332	0,112	0,555

Anexo C

Estudos no solo

ANEXO C1 - ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES NO SOLO

Todos o valores de concentração foram calculados com base na injeção em triplicado de um padrão no mesmo dia de modo garantir que as condições de operação fossem sempre as mesmas.

O cálculo da concentração foi efectuado por relação directa de áreas segundo a seguinte expressão:

$$C_{amostra} = \frac{A_{amostra} \times C_{Padrão}}{A_{padrão}} \quad (\text{mg/L})$$

onde

$C_{amostra}$ - a concentração a determinar

$A_{amostra}$ - área média do pico cromatográfico do composto a determinar

$A_{padrão}$ - área média do pico cromatográfico do composto a determinar numa solução padrão

$C_{padrão}$ - concentração do padrão

Tratando-se de amostras de solo a concentração é normalmente expressa em mg/kg basta para isso multiplicar a concentração da amostra pelo volume do solvente que a contém (10.00 mL) e dividir pela massa de solo usada na toma.

Tabela C1.1- Dados relativos à determinação da concentração inicial

	padrão			amostra recolhida á superfície ($m_s=11.01317$ g)			
	C (mg/L)	área média	DPR	área média	DPR	C (mg/l)	C (mg/kg)
trimetilpentano	832.65	11572388	2.07	1418270	1.87	102.15	92.66
xileno	768.95	13261564	2.47	7044383	2.43	408.46	370.88
naftaleno	824.32	15915663	2.35	27280420	4.39	1412.93	1282.95
hexadecano	757.12	14489330	3.27	111951424	9.67	5849.87	5311.70

Tabela C1.2- Dados relativos à determinação da concentração inicial

	padrão			amostra recolhida após quarteamento ($m_s=10,53001$ g)			
	C (mg/L)	área média	DPR	área média	DPR	C (mg/l)	C (mg/kg)
trimetilpentano	832,65	11572388	2,07	157180	6,93	11,31	10,74
xileno	768,95	13261564	2,48	2010599	7,49	116,58	110,71
naftaleno	824,32	15915663	2,35	16056752	6,81	831,63	789,77
hexadecano	757,12	14489330	3,27	35175541	7,74	1838,05	1745,53

Tabela C1.3- Dados relativos à determinação da concentração inicial

	padrão			amostra recolhida após quarteamento (replica) ($m_s = 9,87300$ g)			
	C (mg/L)	área média	DPR	área média	DPR	C (mg/l)	C (mg/kg)
trimetilpentano	832,65	11572388	2,07	194833	4,22	14,02	14,20
xileno	768,95	13261564	2,48	1992040	5,32	115,51	116,99
naftaleno	824,32	15915663	2,35	17076857	4,76	884,46	895,84
hexadecano	757,12	14489330	3,27	33565363	9,73	1753,91	1776,47

Tabela C1.4 - Dados relativos à avaliação da concentração inicial dos contaminantes ao longo do tempo

padrão				amostra			
	C (mg/L)	área média	DPR	área média	DPR	C (mg/l)	C (mg/kg)
dia 9					$m_s=9,28661(g)$		
trimetilpentano	11,90	170622	8,49	268296	2,96	18,70	20,15
xileno	10,99	175781	8,78	1645628	4,70	102,84	110,79
naftaleno	11,78	222022	1,62	11314351	4,76	600,31	646,43
hexadecano	10,82	187054	3,52	23887110	4,86	1381,73	1487,88
dia 10					$m_s=9,30472(g)$		
trimetilpentano	475,80	8430114	1,42	458178	1,52	25,86	27,79
xileno	439,40	9594277	1,35	2443590	7,65	111,91	120,27
naftaleno	471,04	11969967	1,03	16721610	6,28	658,03	707,20
hexadecano	432,64	10253549	2,23	35935350	2,37	1516,26	1629,56
dia 16					$m_s=9,575735(g)$		
xileno	258,80	4639578	2,05	1092130,3	5,07	60,92	63,62
naftaleno	640,60	12894112	2,21	10914538	5,88	542,25	566,28
hexadecano	399,60	6953579	1,53	11578647	7,78	665,39	694,87
dia 19					$m_s=10,5485(g)$		
xileno	51,76	920618	2,90	1353164	3,84	76,08	72,12
naftaleno	128,12	2556959	3,00	13428113	4,83	672,83	637,85
hexadecano	79,92	1403675	1,83	8972266	2,10	510,85	484,28
dia 23					$m_s=9,10332(g)$		
xileno	51,76	869234	3,81	603900	3,04	35,96	39,50
naftaleno	128,12	2302084	7,36	8205878	1,03	456,69	501,67
hexadecano	79,92	1289075	6,17	2578406	2,68	159,86	175,61
dia 24					$m_s=10,44994(g)$		
xileno	51,76	870567	4,92	854181	5,79	50,79	48,60
naftaleno	128,12	2268751	5,95	9379092	5,66	529,65	506,85
hexadecano	79,92	1283028	5,35	3018841	3,86	188,04	179,95
dia 37					$m_s=10,09764(g)$		
xileno	25,68	379455	5,02	63942	1,92	4,33	4,28
naftaleno	18,9	251502	6,59	4875606	7,02	366,39	362,85
hexadecano	42,1	562328	5,35	1738242	8,04	130,14	128,88

ANEXO C2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA
EXTRACTANTE

Para o cálculo da massa de contaminante contida no solo multiplicou-se a concentração (C mg/Kg) pela massa total de solo (mst) obtida após a filtração.

Para a determinação da massa de contaminante contida na fase líquida procedeu-se de forma análoga sendo o valor apresentado a multiplicação da concentração determinada por cromatografia pelo factor de diluição (f) usado e pelo volume de extractante (Ve) obtido após a separação das fases líquida e sólida

Tabela C 2.1 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto A (100% acetato de etilo)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	87,880	1806400	1,24		
naftaleno	94,208	2265872	2,99		
hexadecano	86,528	1971261	2,60		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				m _s =9,55290(g)	mst=29,614(g)
xileno	177436	2,04	8,63	9,04	0,27
naftaleno	1564103	2,70	65,03	68,07	2,02
hexadecano	2966574	7,72	130,22	136,31	4,04
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				f=10/3	Ve=38mL
xileno	282021	9,92	13,72	45,73	1,74
naftaleno	2483514	8,12	103,26	344,19	13,08
hexadecano	5017039	6,11	220,22	734,09	27,89

Tabela C 2.2 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto B (100% água)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	5,493	83557	4,12		
naftaleno	5,888	108110	1,53		
hexadecano	5,408	99744	1,27		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=9,9688(g)$	$mst=34,3379(g)$
xileno	326479	5,35	21,46	21,53	0,74
naftaleno	4527718	8,10	246,59	247,37	8,49
hexadecano	2255586	2,84	122,30	122,68	4,21
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=2$	$Ve=40mL$
xileno	51559	9,91	3,39	6,78	0,27
naftaleno	367876	8,07	20,04	40,07	1,60
hexadecano	0	-	-	-	-

Tabela C2.3 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto C (40% acetona, 10% água, 50% acetato de etilo)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	21,970	412277	5,08		
naftaleno	23,552	510650	6,44		
hexadecano	21,632	454483	7,84		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=9,3985(g)$	$mst=30,575(g)$
xileno	191005	4,23	10,18	10,83	0,33
naftaleno	1714541	5,03	79,08	84,14	2,57
hexadecano	3872412	3,34	184,31	196,11	5,99
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=10$	$Ve=36 mL$
xileno	86521	1,08	4,61	46,11	1,66
naftaleno	827622	2,20	38,17	381,71	13,78
hexadecano	1806956	1,45	86,01	860,06	30,96

Tabela C2.4 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto D (40% acetona, 30% acetato de etilo,30% água)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	10,985	173825	4,20		
naftaleno	11,776	207182	1,01		
hexadecano	10,816	194992	6,49		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=9,7775 \text{ (g)}$	$m_{st}=32,242 \text{ (g)}$
xileno	468368	0,47	29,60	30,27	0,98
naftaleno	3685961	1,22	209,51	214,27	6,91
hexadecano	7942478	5,30	440,56	450,59	14,53
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	mcontaminante (mg)
				$f=10$	$Ve=36 \text{ mL}$
xileno	76844	0,52	4,86	48,56	1,75
naftaleno	650024	2,62	36,95	369,47	13,30
hexadecano	1323089	4,42	73,39	733,90	26,42

Tabela C 2.5 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto E (40% acetona, 20% acetato de etilo, 40% água)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,760	906942	4,36		
naftaleno	128,120	2484298	5,94		
hexadecano	79,920	1371011	3,64		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=8,7292 \text{ (g)}$	$m_{st}=32,626 \text{ (g)}$
xileno	76222	2,02	4,35	4,98	0,16
naftaleno	1771432	1,15	91,36	104,66	3,41
hexadecano	453552	3,27	26,44	30,29	0,99
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=5$	$Ve=33 \text{ mL}$
xileno	65647	1,64	3,75	18,73	0,62
naftaleno	987681	3,08	50,94	254,68	8,40
hexadecano	140565	4,60	8,19	40,97	1,35

Tabela C 2.6 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto F (50% acetona, 40% acetato de etilo, 10% água)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	10,985	175781	8,78		
naftaleno	11,776	222022	1,62		
hexadecano	10,816	187054	3,52		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) $m_s=9,01754$ (g)	m contaminante (mg) $mst=30,853$ (g)
xileno	262200	7,18	16,39	18,17	0,56
naftaleno	2617186	6,91	138,81	153,94	4,75
hexadecano	5066464	7,47	292,96	324,88	10,02
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) $f=10$	m contaminante (mg) $Ve=36$ mL
xileno	75520	2,09	4,72	47,19	1,70
naftaleno	706772	2,78	37,49	374,87	13,50
hexadecano	1617508	9,19	93,53	935,29	33,67

Tabela C 2.7 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto g (60% acetona, 20% acetato de etilo, 20% água)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	10,985	173825	4,20		
naftaleno	11,776	207182	1,01		
hexadecano	10,816	194992	6,49		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) $m_s=9,286$ (g)	m contaminante (mg) $mst=32,216$ (g)
xileno	299549	3,95	18,93	20,39	0,66
naftaleno	3062295	4,96	174,06	187,44	6,04
hexadecano	5368321	9,85	297,77	320,67	10,33
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) $f=10$	m contaminante (mg) $Ve=36$ mL
xileno	84123	2,95	5,32	53,16	1,91
naftaleno	706113	3,57	40,13	401,34	14,45
hexadecano	1495277	8,11	82,94	829,41	29,86

Tabela C 2.8 - Dados relativos ao cálculo da remoção para o ponto H (100% acetona)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	5,493	85023	4,12		
naftaleno	5,888	107248	1,53		
hexadecano	5,408	99606	1,27		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,3306 (g)	m contaminante (mg) mst=33,467(g)
xileno	235478	4,33	15,21	16,30	0,55
naftaleno	2332737	6,02	128,07	137,26	4,59
hexadecano	5082130	9,55	275,92	295,72	9,90
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10	m contaminante (mg) Ve=32mL
xileno	94749	4,08	6,12	61,21	1,96
naftaleno	906953	1,81	49,79	497,92	15,93
hexadecano	2148032	0,37	116,62	1166,25	37,32

ANEXO C3 - CINÉTICA DE REMOÇÃO

Tabela C3.1 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=0,5 min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	920618	2,90		
naftaleno	128,12	2556959	3,00		
hexadecano	79,92	1403675	1,83		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) ms=8,4129(g)	m contaminante (mg) mst=30,53267(g)
xileno	133064	4,56	7,48	8,89	0,27
naftaleno	2098991	4,96	105,17	125,01	3,82
hexadecano	2292477	2,44	130,53	155,15	4,74
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=39 mL
xileno	57712	3,33	3,24	16,22	0,63
naftaleno	981049	7,63	49,16	245,78	9,54
hexadecano	1040654	5,54	59,25	296,25	11,55

Tabela C3.2- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=1min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	289,00	4965769	9,24		
naftaleno	108,00	2078172	7,87		
hexadecano	220,60	3506486	4,74		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =8,4626(g)	mcontaminante (mg) mst=33,8131(g)
xileno	179972	2,93	10,47	12,38	0,42
naftaleno	1866280	1,15	96,99	114,61	3,88
hexadecano	2269775	3,87	142,80	168,74	5,71
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=42 mL
xileno	126816	5,56	7,38	36,90	1,55
naftaleno	1062359	1,27	55,21	276,05	11,59
hexadecano	1306395	2,87	82,19	410,94	17,26

Tabela C3.3- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=2min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	898886	1,27		
naftaleno	128,12	2563983	2,62		
hexadecano	79,92	1404664	1,75		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,3677(g)	m contaminante (mg) mst=32,1521(g)
xileno	375456	2,89	21,62	23,08	0,74
naftaleno	2022772	3,27	101,08	107,90	3,47
hexadecano	1915474	3,44	108,98	116,34	3,74
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=38 mL
xileno	96710	4,98	5,57	27,84	1,06
naftaleno	1191479	7,54	59,54	297,69	11,31
hexadecano	1306354	7,21	74,33	371,63	14,12

Tabela C 3.4- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=5 min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
Xileno	10,985	181233	5,54		
Naftaleno	11,776	223219	7,73		
hexadecano	10,816	186385	3,43		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,85751(g)	m contaminante (mg) mst=33,124(g)
Xileno	330859	5,46	20,05	20,34	0,67
Naftaleno	2402779	2,99	126,76	128,59	4,26
hexadecano	5154273	1,69	299,10	303,43	10,05
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10	m contaminante (mg) Ve=41 mL
Xileno	47100	9,93	2,85	28,55	1,17
Naftaleno	461397	6,02	24,34	243,41	9,98
hexadecano	1124017	5,40	65,23	652,27	26,74

Tabela C 3.5- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=10min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	578,00	9670688	2,27		
naftaleno	216,00	4147089	3,63		
hexadecano	441,20	7466147	3,93		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) $m_s=10,0852(g)$	m contaminante (mg) $m_{st}=29,3526(g)$
xileno	215380	9,22	12,87	12,76	0,37
naftaleno	1810840	5,35	94,32	93,52	2,75
hexadecano	3631896	4,49	214,62	212,81	6,25
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) $f=5$	m contaminante (mg) $Ve=40 mL$
xileno	173426	3,74	10,37	51,83	2,07
naftaleno	1490930	4,46	77,65	388,27	15,53
hexadecano	3213135	5,68	189,88	949,38	37,98

Tabela C3.6 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=15 min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	21,970	412277	5,08		
naftaleno	23,552	510650	6,44		
hexadecano	21,632	454483	7,84		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) $m_s=9,3985(g)$	m contaminante (mg) $m_{st}=30,575(g)$
xileno	191005	4,23	10,18	10,83	0,33
naftaleno	1714541	5,03	79,08	84,14	2,57
hexadecano	3872412	3,34	184,31	196,11	6,00
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) $f=10$	m contaminante (mg) $Ve=40mL$
xileno	86521	1,08	4,61	46,11	1,84
naftaleno	831022	2,20	38,33	383,28	15,33
hexadecano	1806956	1,45	86,01	860,06	34,40

Tabela C 3.5- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=10min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	578,00	9670688	2,27		
naftaleno	216,00	4147089	3,63		
hexadecano	441,20	7466147	3,93		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =10,0852(g)	m contaminante (mg) m _{st} =29,3526(g)
xileno	215380	9,22	12,87	12,76	0,37
naftaleno	1810840	5,35	94,32	93,52	2,75
hexadecano	3631896	4,49	214,62	212,81	6,25
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=40 mL
xileno	173426	3,74	10,37	51,83	2,07
naftaleno	1490930	4,46	77,65	388,27	15,53
hexadecano	3213135	5,68	189,88	949,38	37,98

Tabela C3.6 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=15 min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	21,970	412277	5,08		
naftaleno	23,552	510650	6,44		
hexadecano	21,632	454483	7,84		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,3985(g)	m contaminante (mg) m _{st} =30,575(g)
xileno	191005	4,23	10,18	10,83	0,33
naftaleno	1714541	5,03	79,08	84,14	2,57
hexadecano	3872412	3,34	184,31	196,11	6,00
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10	m contaminante (mg) Ve=40mL
xileno	86521	1,08	4,61	46,11	1,84
naftaleno	831022	2,20	38,33	383,28	15,33
hexadecano	1806956	1,45	86,01	860,06	34,40

Tabela C3.7 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=30min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	578,00	9670688	2,27		
naftaleno	216,00	4147089	3,63		
hexadecano	441,20	7466147	3,93		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =10,081(g)	m contaminante (mg) mst=31,683(g)
xileno	125838	7,28	7,52	7,46	0,24
naftaleno	1615258	8,27	84,13	83,40	2,64
hexadecano	3255839	8,48	192,40	190,72	6,05
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=41 mL
xileno	118210	6,30	7,07	35,33	1,45
naftaleno	1478495	5,07	77,01	358,03	15,79
hexadecano	2841933	4,11	167,94	839,70	34,43

Tabela C3.8 - Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=70min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	578,00	9711439	1,90		
naftaleno	216,00	4191420	2,89		
hexadecano	441,20	7457509	4,11		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,3038(g)	m contaminante (mg) mst=32,442(g)
xileno	153724	1,74	9,15	9,83	0,32
naftaleno	1549092	1,92	79,83	85,80	2,78
hexadecano	3097220	3,45	183,24	196,95	6,39
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=36 mL
xileno	158840	8,36	9,45	47,27	1,70
naftaleno	1848547	7,05	95,26	476,31	17,15
hexadecano	3687430	4,35	218,16	1090,78	39,27

Tabela C3.9- Dados relativos ao estudo da cinética de remoção (t=120min)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	289,00	4922033	4,44		
naftaleno	108,00	2059085	1,99		
hexadecano	220,60	3568177	7,61		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =8,73678(g)	m contaminante (mg) mst=33,5171(g)
xileno	126909	6,81	7,45	8,53	0,29
naftaleno	1356408	2,01	71,14	81,43	2,73
hexadecano	1538148	4,54	95,09	108,84	3,65
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=37mL
xileno	133635	5,12	7,85	39,23	1,49
naftaleno	1432938	6,95	75,16	375,79	13,90
hexadecano	1742950	4,47	107,76	538,78	13,93

ANEXO C4 - DADOS RELATIVOS AO ESTUDO DA RELAÇÃO SÓLIDO LÍQUIDO

Tabela C4.1- Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=25mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	907200	4,63		
naftaleno	128,12	2519561	4,20		
hexadecano	79,92	1379845	3,99		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =8,6557(g)	m contaminante (mg) mst=32,2464(g)
xileno	151635	1,64	8,65	10,00	0,32
naftaleno	2029417	2,00	103,20	119,22	3,84
hexadecano	1478915	7,53	85,66	98,96	3,19
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=14 mL
xileno	162626	2,17	9,28	46,39	0,65
naftaleno	2289237	1,09	116,41	582,04	8,15
hexadecano	1733801	3,44	100,42	502,10	7,03

Tabela C4.2- Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=50mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	907200	4,63		
naftaleno	128,12	2519561	4,20		
hexadecano	79,92	1379845	3,99		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,68055	m contaminante (mg) mst=30,88301
xileno	58571	8,13	3,34	3,45	0,11
naftaleno	1016279	3,07	51,68	53,38	1,65
hexadecano	682096	5,87	39,51	40,81	1,26
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=5	m contaminante (mg) Ve=39mL
xileno	60081	0,74	3,43	17.14	0,67
naftaleno	1049628	1,70	53,37	266,87	10,41
hexadecano	768952	2,04	44,54	222,69	8,68

Tabela C4.3 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=75mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	902994	4,28		
naftaleno	128,12	2498855	5,80		
hexadecano	79,92	1385860	2,89		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) $m_s=10,87783$ (g)	m contaminante (mg) $mst=31,611$ (g)
xileno	42309	3,03	2,43	2,23	0,070
naftaleno	761829	1,16	39,06	35,91	1,14
hexadecano	314788	4,21	18,15	16,69	0,53
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) $f=10/3$	m contaminante (mg) $Ve=63$ mL
xileno	56655	2,40	3,25	10,82	0,68
naftaleno	980534	6,84	50,27	167,58	10,56
hexadecano	367425	8,56	21,19	70,63	4,45

Tabela C4.4 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=100mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	906942	4,4		
naftaleno	128,12	2484298	5,9		
hexadecano	79,92	1371011	3,6		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) $m_s=9,19408$	m contaminante (mg) $mst=30,0812$
xileno	34555	3,50	1,97	2,14	0,06
naftaleno	490150	2,35	25,28	27,49	0,83
hexadecano	263556	2,86	15,36	16,71	0,50
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) $f=5$	m contaminante (mg) $Ve=90$ mL
xileno	39655	4,41	2,26	11,32	1,02
naftaleno	521399	7,26	26,89	134,45	12,10
hexadecano	258721	3,49	15,08	75,41	6,79

Tabela C4.5 - Dados relativos ao estudo da relação sólido líquido (V=200mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	902994	4,28		
naftaleno	128,12	2498855	5,80		
hexadecano	79,92	1385860	2,89		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,30133	m contaminante (mg) mst=32,8885
xileno	20799	5,10	1,19	1,28	0,04
naftaleno	378089	9,16	19,39	20,84	0,69
hexadecano	247342	9,43	14,26	15,34	0,50
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10/3	m contaminante (mg) Ve=185mL
xileno	21766	1,53	1,25	4,16	0,77
naftaleno	408426	1,78	20,94	69,80	12,91
hexadecano	278876	3,91	16,08	53,61	9,92

Tabela C4.6 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (2 vezes 25 mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	51,76	902994	4,28		
naftaleno	128,12	2498855	5,80		
hexadecano	79,92	1385860	2,89		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =10,8373(g)	m contaminante (mg) mst=31,6871(g)
xileno	68203	4,94	3,91	3,61	0,11
naftaleno	1146149	5,91	58,76	54,22	1,72
hexadecano	765410	8,27	44,14	40,73	1,29
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10/3	m contaminante (mg) Ve=36mL
xileno	103470	6,43	5,93	19,77	0,71
naftaleno	1780069	6,90	91,27	304,22	10,95
hexadecano	1284138	4,74	74,05	246,85	8,89

Tabela C4.7 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (3 vezes 25 mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	393,40	6245782	3,12		
naftaleno	246,30	4076079	3,29		
hexadecano	201,00	2940546	5,12		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =9,8679(g)	m contaminante (mg) mst=31,731 (g)
xileno	39916	9,62	2,51	2,55	0,08
naftaleno	568148	7,21	34,33	34,79	1,10
hexadecano	359123	4,60	24,55	24,88	0,79
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10/3	m contaminante (mg) Ve=61mL
xileno	46183	7,36	2,91	9,70	0,59
naftaleno	813112	7,15	49,13	163,78	9,99
hexadecano	474000	1,02	32,40	108,00	6,59

Tabela C4.8 - Dados relativos ao estudo do nº de contactos (4 vezes 25 mL)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	393,40	6112958	7,14		
naftaleno	246,30	3817083	4,96		
hexadecano	201,00	2440320	8,56		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg) m _s =11,9853(g)	m contaminante (mg) mst=31,001(g)
xileno	32867	6,99	2,12	1,76	0,05
naftaleno	667718	1,93	43,08	35,95	1,11
hexadecano	478347	3,45	39,40	32,87	1,02
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L) f=10/3	m contaminante (mg) Ve=81mL
xileno	26320	9,39	1,69	5,65	0,46
naftaleno	568539	8,13	36,69	122,28	9,91
hexadecano	314665	9,72	25,92	86,39	7,00

ANEXO C5 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DO SOLO

Tabela C 5.1 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção grossa (2-1mm)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	25,68	379455	7,13		
naftaleno	18,90	264844	4,96		
hexadecano	42,10	572328	8,56		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=11,11978(g)$	$mst=32,4450(g)$
naftaleno	700378	2,37	49,98	44,95	1,46
hexadecano	379354	0,79	27,90	25,09	0,81
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=10/3$	$Ve=40mL$
naftaleno	786236	3,38	56,11	187,03	7,48
hexadecano	466861	3,40	34,34	114,47	4,58

Tabela C5.2 - Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção média (1-0,5 mm)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	25,68	379455	5,02		
naftaleno	18,90	251502	6,59		
hexadecano	42,10	562328	5,35		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=9,0765(g)$	$mst=32,4811(g)$
naftaleno	602360	9,83	45,27	49,87	1,62
hexadecano	335256	9,23	25,10	27,65	0,90
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=10/3$	$Ve=39mL$
naftaleno	492716	5,91	37,03	123,42	4,81
hexadecano	371521	4,67	27,81	92,72	3,62

Tabela C5.3- Dados relativos ao cálculo da remoção da fracção fina (<0,5 mm)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	25,68	379455	5,02		
naftaleno	18,90	251502	6,59		
hexadecano	42,10	562328	5,35		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=11,60048(g)$	$mst=35,152(g)$
naftaleno	920033	5,78	69,14	59,60	2,10
hexadecano	526526	7,39	39,42	33,98	1,19
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=10/3$	$Ve=34mL$
naftaleno	666041	8,19	50,05	166,84	5,67
hexadecano	433215	7,95	32,43	108,11	3,68

Tabela C5.4 - Dados relativos ao cálculo da remoção em areia

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	196,00	3536286	7,56		
naftaleno	208,00	4007040	4,91		
hexadecano	203,40	3640141	5,55		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				$m_s=11,9446(g)$	$mst=26,7853 (g)$
naftaleno	65421	5,08	3,40	2,84	0,08
hexadecano	461010	7,38	25,76	21,57	0,58
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				$f=10/3$	$Ve=47mL$
naftaleno	222297	2,51	11,54	38,46	1,81
hexadecano	1698939	0,44	94,93	316,44	14,87

Tabela C5.5- Dados relativos ao cálculo da remoção no solo (ensaio de comparação)

Padrão					
	C(mg/L)	área média	DPR		
xileno	196,00	3536286	7,56		
naftaleno	208,00	4007040	4,91		
hexadecano	203,40	3640141	5,55		
Solo					
	área média	DPR	C(mg/L)	C(mg/kg)	m contaminante (mg)
				ms=9,80425(g)	mst=31,6911 (g)
naftaleno	1311165	1,19	68,06	69,42	2,20
hexadecano	1597612	2,33	89,27	91,05	2,89
Extractante					
	área média	DPR	C(mg/L)	C (mg/L)	m contaminante (mg)
				f=10/3	Ve=39mL
naftaleno	1776423	2,87	92,21	307,37	11,99
hexadecano	2248136	0,65	125,62	418,73	16,33

Anexo D

Destilação

Tabela D1-Determinação da concentração dos contaminantes no extractante recolhidos dos ensaios anteriores

	padrão						
	C (mg/L)	área média	DPR	área média	DPR	C (mg/l) f=10/3	m contaminate (mg) Ve=100mL
xileno	114,16	1698793	4,60	126930	3,55	28,43	2,84
naftaleno	169,28	2808970	5,85	1144178	7,92	229,84	22,98
hexadecano	97,04	1437789	3,60	1282007	5,87	288,42	28,84

Tabela D2 - Determinação da concentração dos contaminantes na fase orgânica e aquosa após a destilação.

Padrão				
	C(mg/L)	área média	DPR	
xileno	114,16	1698793	4,60	
naftaleno	169,28	2808970	5,85	
hexadecano	97,04	1437789	3,60	
Fase orgânica				
	área média	DPR	C(mg/L) f=10/3	m contaminante (mg) V =65 mL
Xileno	11854	6.94	2,66	0,17
naftaleno	24112	5.87	4,84	0,31
hexadecano	36787	3.15	8,28	0,54
Fase aquosa				
	área média	DPR	C(mg/L) Extracção total	m contaminante (mg) V=50mL
Xileno	676065	3,07	45,43	2,27
naftaleno	6705732	4,57	404,11	20,21
hexadecano	7241770	6,62	488,77	24,44

Tabela D2 - Determinação da concentração dos contaminantes na fase orgânica e aquosa após a destilação (repetição)

	C(mg/L)	Padrão área média	DPR	
xileno	114,16	1698793	4,60	
naftaleno	169,28	2808970	5,85	
hexadecano	97,04	1437789	3,60	
Fase orgânica				
	área média	DPR	C(mg/L) f=10/3	m contaminante (mg) V =83mL
xileno	28199	3.75	6,32	0,52
naftaleno	10696	8.17	2,15	0,18
hexadecano	17835	9.13	4,01	0,33
Fase aquosa				
	área média	DPR	C(mg/L) Extracção total	m contaminante (mg) V=50mL
xileno	560771	2,04	37,68	1,81
naftaleno	6849047	1,20	412,75	20,64
hexadecano	7162021	3,22	483,38	24,17

Anexo E

Ensaio de desorção

Tabela E1- Determinação da concentração inicial dos contaminantes para os ensaios de desorção.

padrão			
	C (mg/L)	Área média	DPR
xileno	138,80	2925406	6,46
naftaleno	81,80	1784073	6,60
hexadecano	199,60	4128408	6,61

amostra (m _s =9,14628g)				
	Área média	DPR	C (mg/L)	C (mg/Kg)
xileno	177287	5,39	8,41	9,20
naftaleno	2991499	6,56	137,16	149,96
hexadecano	8056468	3,44	389,51	425,87

replica (m _s = 10,35208g)				
	Área média	DPR	C (mg/L)	C (mg/Kg)
xileno	180544,3	5,36	8,57	8,27
naftaleno	3583123	3,30	164,29	158,70
hexadecano	8491959	3,04	410,57	396,60

Tabela E2- Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorbida para o xileno

C padrão (mg/L)	Massa de solo (g)	área média	DPR	f	C (mg/L)
138,80		2770722	1,26		
	2,4916	21602	8,80	2	2,16
	4,9607	23234	5,40	2	2,33
	6,9302	43019	1,71	2	4,31
138,80		2805234	0,90		
	8,9442	46650	4,86	10/3	7,69
	12,6163	40752	1,70	5	10,08

Tabela E2- Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorbida para o naftaleno

C padrão (mg/L)	Massa de solo (g)	área média	DPR	f	C (mg/L)
81,80		1693858	5,31		
	4,9607	784670	0,83	2	75,79
81,80		1693069	0,85		
	6,9302	1080021	2,42	2	104,36
	7,0820	654725	7,63	10/3	105,44
	8,9442	763291	1,54	10/3	122,93
	9,9171	842908	2,15	10/3	135,75
	12,6163	646615	3,74	5	156,20

Tabela E2- Dados relativos ao cálculo da concentração de equilíbrio e massa sorbida para o Hexadecano

C padrão (mg/L)	Massa de solo (g)	área média	DPR	f	C (mg/L)
199,60		3755026	7,04		
	1,1274	434092	3,30	2	46,15
199,60		3818478	9,59		
	2,4916	905758	2,28	2	94,69
	3,1713	1151596	3,00	2	120,39
	4,9607	1664188	2,71	2	173,98
199,60		3930199	9,41		
	6,9302	2297109	1,19	2	233,32
	8,9442	1514602	1,44	10/3	256,40
	12,6163	1095884	2,09	5	278,28

