

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Remediação de solos contaminados com fases
líquidas não aquosas (NAPL's) através de
oxidação química in situ***

Tese de Mestrado

de

Joana Raquel Lopes Raimundo

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**Faculdade de Ciências Químicas da
Universidade Complutense de Madrid**



Orientadores na UCM: Doutora Aurora Santos López

Doutor Arturo Romero Salvador



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2013

Agradecimentos

A presente investigação foi realizada no grupo de investigação Inproquima, do departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências da Universidade Complutense de Madrid, com a direção dos professores Dra. Aurora Santos López e Dr. Arturo Romero Salvador.

Durante estes cinco meses foram várias as pessoas que, de uma forma ou de outra, me incentivaram e ajudaram na realização do projeto.

Começo por agradecer ao Dr. Arturo Romero pela forma amável e pronta com que me recebeu no seu grupo de investigação Inproquima, disponibilizando todos os recursos necessários para a realização do meu trabalho.

O meu mais sincero agradecimento à Dra. Aurora, minha orientadora, pela preocupação, apoio e dedicação prestados ao longo deste tempo. Pelo conhecimento científico partilhado, sem o qual este trabalho não se teria realizado.

Quero agradecer a todos os companheiros de trabalho do Departamento de Engenharia Química da UCM pelas várias ajudas prestadas, principalmente ao aluno de doutoramento Fernando Pardo, que de forma incansável me acompanhou ao longo destes 5 meses.

Ao meu colega de investigação, Daniel Ordiñana, pela ajuda fundamental nesta etapa final do trabalho.

Quero também agradecer a todos os professores do DEQ da FEUP, aos quais devo a minha formação científica e técnica.

Deixo um especial agradecimento à minha Amiga e companheira de ERASMUS, Diana Costa por toda a ajuda e apoio prestado ao longo da nossa estadia em Madrid. Por todos os momentos de boa disposição, puro companheirismo e verdadeira amizade. Sem a qual esta experiência teria sido certamente mais dura.

Aos meus amigos que sempre se mantiveram presentes, apesar da distância, dando todo o seu apoio e motivação.

Ao meu namorado, Rui Teotónio, pelo apoio incondicional, paciência, carinho e amizade sem o qual esta aventura não teria sido possível. Por ter estado sempre comigo.

À minha irmã Diana e a toda a minha família, com especial atenção à minha avó Bertinha.

Aos meus pais, Berta e Rui Raimundo, pela educação e valores que me ensinaram, pelo carinho, apoio e compreensão que me transmitiram sempre ao longo da minha vida. Especialmente pelo apoio e incentivo que me deram nesta fase crucial sem os quais esta experiência não teria sido possível.

Resumo

O problema da contaminação de solos e águas surgiu com a Revolução Industrial, em que uma demanda desenfreada pela produção não teve em conta as consequências do descarte indevido de resíduos.

Entre alguns dos principais contaminantes do solo estão os compostos orgânicos, como os solventes aromáticos e halogenados. Devido à sua baixa solubilidade, estes compostos podem formar uma fase oleosa na superfície, conhecida por fase líquida não aquosa (NAPL). Os NAPL's são contaminantes de difícil remoção e de longa duração.

Uma opção para a remediação de solos contaminados é a oxidação química in situ, onde se utilizam diferentes oxidantes como o peróxido de hidrogénio e o persulfato de sódio.

Esta é a técnica estudada no presente trabalho utilizando o processo Fenton. Assim sendo, o peróxido de hidrogénio é o oxidante e o ferro (III) o catalisador. Recorreu-se à utilização de um agente quelante, citrato de sódio tribásico dihidratado, para estabilizar e manter o ferro (III) em solução evitando, desta forma, a sua precipitação. O NAPL escolhido foi o diesel.

Após uma caracterização inicial do solo a ser tratado, foram feitos ensaios prévios com o intuito de: determinar qual o método de análise mais eficiente, verificar se a adição de um agente quelante na solução traz algum benefício e, ainda, comprovar que o metanol é o composto que pára a reação na fase aquosa. Estudou-se, também, o consumo improdutivo de peróxido de hidrogénio. Verificou-se que a adição de um agente quelante é uma vantagem para este processo e que o metanol pára a reação na fase aquosa. Encontrou-se um consumo improdutivo de oxidante, devido tanto à reação com os compostos oxidáveis inicialmente presentes no solo, bem como à decomposição catalisada pelos óxidos de metal existentes no mesmo.

Proseguiu-se o estudo avaliando a influência de diesel, do catalisador e do oxidante na evolução das concentrações de citrato, peróxido de hidrogénio e diesel com o tempo. Além disso, a evolução do ferro (III) em solução também foi analisado.

Na fase aquosa apenas se encontraram ácidos gordos de cadeia curta. Observou-se uma degradação substancial do contaminante, sendo que os hidrocarbonetos totais do petróleo iniciais foram mineralizados ou oxidados em compostos orgânicos não tóxicos. Os compostos remanescentes na fase aquosa são menos tóxicos que os compostos iniciais.

Palavras-Chave (Tema): Peróxido de hidrogénio, agente quelante, Fenton, oxidação química in situ

Abstract

The problem of the contamination of soils and waters appeared with the Industrial Revolution, where a wild demand for the production did not have in account the consequences of disposal of waste.

Among some of the main contaminants of the soil are organic compounds, such as aromatic and halogenated solvents. Due to its low solubility, these compounds can form an oily phase in the surface, known for non-aqueous phase liquids (NAPL). NAPL's are contaminants of difficult removal and long duration.

In situ chemical oxidation is an option for the remediation of contaminated soils, which use different oxidizing agent such as hydrogen peroxide and sodium persulfate.

This technique is studied in the present work using Fenton process. Therefore, hydrogen peroxide is the oxidant and the iron (III) the catalyst. Resorted to the use of a chelating agent, sodium citrate tribasic dihydrate, to stabilize and keep the iron (III) in solution, avoiding in this way, its precipitation. The chosen NAPL was diesel.

After an initial characterization of the soil to be treated, preliminary tests were made with the intention of: determine the most efficient method of analysis, verify if the addition of a chelating agent in the solution brings some benefit and, still, to prove that the methanol is the composition that stops the reaction in the aqueous phase. It was also studied, the non-productive consumption of hydrogen peroxide. It was verified that the addition of chelating agent is an advantage in this process and that the methanol stops the reaction in the aqueous phase. A significant non-productive consumption of the oxidant was found, due to both reaction with oxidizable compounds initially present in the soil and decomposition catalyzed by the soil metal oxides.

The study was continued evaluating the influence of diesel, catalyst and oxidant concentrations on the evolution of citrate, hydrogen peroxide and diesel concentrations with time. Besides, iron (III) in solution with time was analyzed.

In the aqueous phase were found only short chain fatty acids. It was observed a substantial degradation of the contaminant, and the initial total hydrocarbon oil were mineralized or oxidized in organic compounds. The remaining organic compounds in the aqueous phase were less toxic than the initial diesel.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 29 de Julho de 2013

Jocina Raquel Lopes Pinheiro

Índice

Índice	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras	iv
Notação e Glossário	vi
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2. Contributos do Trabalho	2
1.3. Organização da Tese	2
2. Estado da Arte.....	4
2.1. O processo Fenton na remediação de solos.....	4
2.2. Propriedades e fases do solo.....	4
2.2.1. O solo	4
2.2.2. Fases do Solo	5
2.2.3. Propriedades.....	5
2.3. Problemática dos solos contaminados.....	6
2.3.1. Origem e efeitos	6
2.3.2. Contaminantes dos solos: NAPL's	7
2.4. Técnicas de Remediação.....	9
2.4.1. Tratamentos de oxidação química.....	9
2.4.2. O peróxido de hidrogénio e o reagente Fenton	10
3. Descrição Técnica	12
3.1. Materiais e Reagentes	12
3.2. Equipamentos e Procedimento Experimental	14
3.2.1. Caracterização	14
3.2.2. Contaminação	17
3.2.3. Remediação.....	18

3.3. Métodos de análise.....	21
3.3.1. Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas	21
3.3.2. Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chamas.....	22
3.3.3. Espectroscopia de Emissão Atômica	25
3.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	27
3.3.5. Medida de pH.....	29
3.3.6. Medida de peróxido de hidrogénio.....	30
3.3.6. Extração com Soxhlet	30
3.3.7. Ensaio de Ecotoxicidade	32
4. Discussão de Resultados.....	34
4.1. Caracterização do Solo.....	34
4.2. Remediação de solo por processo Fenton	35
4.2.1. Ensaio Prévios	35
4.2.2. Consumo Improdutivo de H ₂ O ₂	38
4.2.3. Influência do contaminante, oxidante e catalisador	40
5. Conclusões	46
6. Avaliação do Trabalho Realizado	47
6.1. Objetivos Realizados	47
6.2. Limitações e Trabalho Futuro	47
6.3. Apreciação final	47
Referências	48
I. Contaminantes presentes no solo	51
II. Cromatograma típico da ciclohexanona 1000 ppm	52
III. Retas de Calibração para a Espectroscopia de Emissão Atômica	53
IV. Espectro e Cromatograma do Citrato em HPLC	54
V. Procedimento Experimental do Ensaio de Ecotoxicidade	55
VI. Cromatogramas das amostras analisadas.....	56

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1- Reagentes utilizados ao longo da realização do projeto</i>	13
<i>Tabela 3.2- Compostos elementares das substâncias húmicas do solo (Dojlido J.R.,2003)</i>	16
<i>Tabela 3.3- Características do equipamento GC-MS</i>	22
<i>Tabela 3.4- Método GC/FID para análise do diesel</i>	25
<i>Tabela 3.5- Características do Equipamento MP-AES</i>	27
<i>Tabela 3.6- Características da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	29
<i>Tabela 4.1- Resultados obtidos na caracterização do solo</i>	34
<i>Tabela 4.2- Resultados dos ensaios prévios</i>	36
<i>Tabela 4.3- Preparação das amostras</i>	38
<i>Tabela 4.4- Preparação das amostras FD</i>	40
<i>Tabela 4.5- Tempos de Retenção e Conversão dos Compostos do Diesel da amostra FD₃ 96h</i>	43
<i>Tabela 4.6- Valores experimentais do ensaio de ecotoxicidade</i>	44
<i>Tabela I.1- Contaminantes presentes no solo</i>	51

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1- Número de solos contaminados e remediados na Europa entre 2000 e 2006 (EEA, 2007)</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.2- Contaminação por derrame de a) LNAPL's b) DNAPL's (Souza et al., 2010)</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3.1- Horizontes do solo de Arganda del Rey</i>	<i>12</i>
<i>Figura 3.2- Estufa Memmert.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 3.3- Banho Orbital com termóstato</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3.4- Centrifugadora</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3.5- Distintas fases da amostra</i>	<i>20</i>
<i>Figura 3.6- Equipamento GC-MS</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.7- Cromatografia de gases com detetor de ionização de chamas</i>	<i>23</i>
<i>Figura 3.8- Reta de Calibração para Baixas Concentrações.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 3.9- Reta de Calibração para Altas Concentrações</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.10- Cromatograma Típico de Diesel para 8000 ppm</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.11- Equipamento MP-AES</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.12- Reta de calibração do ferro para 371.993 nm.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.13- Equipamento HPLC</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.14- Reta de Calibração para o Citrato</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.15- Eléctrodo Medidor de pH.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3.16- Medição do H₂O₂. a) Equipamento de Titulação b) Amostra de H₂O₂ depois de titulada .</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3.17- Extração com Soxhlet.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.18- Evaporador Rotativo</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.1- Evolução da concentração de peróxido de hidrogénio nas amostras dos ensaios prévios...</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.2- Evolução das reacções com e sem metanol</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.3- Consumo Improdutivo para as diferentes concentrações de H₂O₂.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.4- Consumo improdutivo de H₂O₂ para diferentes concentrações de ferro.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.5- Resultados obtidos para as amostras FD₁ e FD₂.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.6- Resultados obtidos para FD₃ e FD₄.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.7- Fingerprint do Diesel Comercial.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.8- Cromatograma do diesel antes (preto) e após (azul) adição de Fenton 96h.....</i>	<i>44</i>

Figura 4.9- Resultados obtidos para as amostras com e sem contaminante	45
Figura III.1- Reta de Calibração do Fe a 259.940 nm	53
Figura III.2- Reta de Calibração do Fe a 373.486 nm	53
Figura IV.1- Espectro de uma amostra de citrato 50 mM	54
Figura IV.2- Cromatograma da amostra FD₃ em HPLC (pico de citrato aos 5 min)	54
Figura VI.1- Cromatograma da Fase Solo de FD₁ 48H	56
Figura VI.2- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₁ 48H	56
Figura VI.3- Cromatograma da Fase Solo de FD₁ 96H	57
Figura VI.4- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₁ 96H	57
Figura VI.5- Cromatograma da Fase Solo de FD₂ 48H	58
Figura VI.6- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₂ 48H	58
Figura VI.7- Cromatograma da Fase solo de FD₂ 96H	59
Figura VI.8- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₂ 96H	59
Figura VI.9- Cromatograma da Fase solo de FD₃ 48H	60
Figura VI.10- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₃ 48H	60
Figura VI.11- Cromatograma da Fase solo de FD₃ 96H	61
Figura VI.12- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₃ 96H	61
Figura VI.13- Cromatograma da Fase Solo de FD₄ 48H	62
Figura VI.14- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₄ 48H	62
Figura VI.15- Cromatograma da Fase Solo de FD₄ 96H	63
Figura VI.16- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₄ 96H	63

Notação e Glossário

<i>C</i>	Concentração de contaminante na amostra	mg·kg ⁻¹
<i>TC</i>	Percentagem de carbono total	%
<i>IC</i>	Percentagem de carbono inorgânico	%
<i>PM</i>	Peso molecular	g·mol ⁻¹
<i>CC</i>	Capacidade de campo	cm ³ ·g ⁻¹
<i>SOM</i>	Matéria orgânica do solo	%
<i>TOC</i>	Percentagem de carbono orgânico total	%
<i>V_L/W</i>	Rácio entre o volume líquido e a massa do solo	mL·g ⁻¹
<i>S_g</i>	Área específica	m ² ·g ⁻¹
<i>V_p</i>	Volume de poros	cm ³ ·g ⁻¹
<i>t_r</i>	Tempo de retenção do composto	min
<i>E^o</i>	Potencial Oxidação-Redução	V

Lista de Siglas

ISCO	Oxidação química in situ
AOP	Processos de oxidação avançados
NAPL	Fase líquida não aquosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
GC-MS	Cromatografia de gases com espectrometria de massas
FID	Cromatografia de gases com detetor de ionização de chamas
DCM	Diclorometano
n_C ₆	n-hexano
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotação por minuto
TPH	Hidrocarbonetos totais do petróleo
UT	Unidade de toxicidade
EB	Etilbenzeno

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Apresentação do Projeto

A contaminação por hidrocarbonetos tem-se tornado uma das grandes preocupações ambientais, uma vez que este tipo de substância xenobiótica interfere no ecossistema da área afetada, poluindo solo, ar, fauna, vegetação, águas superficiais e subterrâneas (Millioli et al., 2003).

O grande problema surgiu a meados do século XVIII com a revolução industrial, onde um conjunto de mudanças tecnológicas, com profundo impacto no processo produtivo, não teve em consideração os efeitos prejudiciais que os seus efluentes causaram.

A partir de 1992, com a realização da ECO 92, a preocupação ambiental começou a tomar forma e o meio empresarial, por força de legislação existente, iniciou um processo de melhoria da produção para minimização dos efluentes, principalmente os tóxicos.

Entretanto o que foi produzido e os seus efluentes despejados no solo causaram poluição havendo a necessidade de tratamentos para removê-los ou para apenas minimiza-los.

Entre os contaminantes presentes no solo, existe um grupo de especial importância devido à sua perigosidade e à sua insolubilidade em água, denominado por fases líquidas não aquosas (NAPL's).

Com origem em derrames industriais, podem chegar à zona saturada do solo, flutuar sobre a superfície de águas subterrâneas ou infiltrar-se na zona inferior e causar problemas de contaminação de solos e de águas subterrâneas por muitos anos.

A EPA propôs várias abordagens para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Entre estes métodos de tratamento, a oxidação química *in situ* têm sido considerada como uma tecnologia promissora, devido ao seu elevado potencial para o tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (Ferguson et al., 2004; Conte et al., 2005).

Entre as tecnologias propostas para a remediação de solos contaminados com NAPL's está o emprego de oxidantes químicos, como é o caso do reagente Fenton, que transforma os compostos orgânicos tóxicos em outros biodegradáveis ou os mineraliza.

O objetivo principal deste trabalho é a oxidação química *in situ* de fases líquidas não aquosas em solos usando o processo Fenton. O NAPL escolhido foi o diesel, hidrocarboneto de alto ponto de ebulição e de muito baixa solubilidade em água. Como oxidante foi utilizado o reagente Fenton (peróxido de hidrogénio e ferro) adicionando um agente quelante para

manter o Fe(III) em solução. O agente quelante selecionado, citrato de sódio tribásico dihidratado, demonstrou não ser tóxico e mantém o pH em valor neutro.

1.2. Contributos do Trabalho

O projeto enquadra-se numa área de investigação do grupo *Inproquima*, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências Químicas da Universidade Complutense de Madrid.

O grupo *Inproquima* concentra as suas atividades de pesquisa para o desenvolvimento sustentável, com estudos que visam melhorar o desempenho ambiental, a qualidade do produto, o balanço energético e a segurança dos processos.

A sua atividade encontra-se em contínuo desenvolvimento, tendo como objetivo melhorar algumas das técnicas de remediação de solos já existentes.

A tecnologia apresentada neste projeto, é a remediação de solos contaminados através de oxidação química *in situ*, utilizando o reagente Fenton como oxidante.

1.3. Organização da Tese

Esta dissertação foi dividida, estruturalmente, em vários capítulos fundamentais:

- O primeiro capítulo serve com introdução ao trabalho realizado, apresentando um contexto geral do tema da dissertação, no qual se pretende apresentar os respetivos objetivos;
- O segundo capítulo diz respeito ao Estado da Arte, onde são apresentados alguns conceitos que servem de base ao projeto e que ajudam a compreender o nível de importância deste trabalho. Numa primeira etapa, é feita uma descrição técnica e histórica de remediação de solos contaminados. Seguidamente apresentam-se as definições de solo assim como a problemática da sua contaminação. E por último, apresentam-se as técnicas de remediação de solos, abrangendo a oxidação química e o peróxido de hidrogénio;
- O capítulo terceiro, denominado Materiais e Métodos, apresenta os materiais, métodos de análise e os equipamentos utilizados;
- No capítulo 4, apresenta-se a Discussão dos Resultados, analisando o consumo improdutivo do peróxido de hidrogénio, assim como a sua influência e a do contaminante;
- O quinto capítulo engloba as conclusões do trabalho;

- Por último, o capítulo 6 diz respeito à Avaliação do trabalho realizado, onde é apresentada uma perspetiva geral do trabalho desenvolvido, assim como uma análise para trabalhos futuros.

2. Estado da Arte

2.1. O processo Fenton na remediação de solos

Foi no princípio da década de 90 que o processo Fenton começou a ser utilizado no tratamento de solos contaminados, investigado por Watts (1990) foi o primeiro a observar a mineralização do pentaclorofenol.

Ao longo dos anos foram vários os trabalhos que destacaram a eficiência do processo Fenton no tratamento de solos contaminados com compostos orgânicos, entre os quais: pesticidas (Watts et al., 1994; Villa e Nogueira 2006), combustível (Kong et al., 1998) e explosivos (Liou et al., 2003).

O processo Fenton é um dos Processos de Oxidação Avançados (AOP's, em inglês) mais comuns e tem sido objeto de considerável interesse para a remediação de solos contaminados. Este processo consiste na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), devido ao ferro (II) solúvel em meio ácido, gerando radicais hidroxilo (OH^*) que são os que realmente atuam como oxidantes (Villa et al., 2008).

Uma das principais vantagens do processo Fenton é a possibilidade de remediação *in situ*, eliminando a necessidade de operações de escavação dos solos contaminados, permitindo desta forma o tratamento rápido de contaminantes refratários, quando comparado com outros processos de remediação (Monahan et al., 2005).

Desta forma, a remediação de solos contaminados através de oxidação química *in situ* utilizando o reagente Fenton, será o processo estudado neste trabalho.

2.2. Propriedades e fases do solo

2.2.1. O solo

O solo é um sistema complexo composto por constituintes orgânicos e minerais, habitado por diversos microrganismos que catalisam várias reações importantes. É a capa superior da crosta terrestre, situada entre o leito rochoso e a superfície.

A importância dos solos encontra-se nas múltiplas funções que desempenha:

- Fonte de alimentos, produção de biomassa e de matérias-primas;
- É um dos principais fatores para a proteção da água e para o intercâmbio de gases com a atmosfera;

- É habitat de numerosos microrganismos que vivem tanto no solo como sobre ele, desempenhando funções ecológicas essenciais;
- Serve de base às atividades humanas e é um elemento de paisagem e do património cultural da humanidade.

2.2.2. Fases do Solo

Os solos são constituídos por três fases: fase sólida, fase líquida e fase gasosa. A fase gasosa está presente apenas na zona insaturada. Na zona saturada do solo existe água e solo.

A **fase sólida** é a fase mais estável do solo, a mais representativa e a mais amplamente estudada. É uma fase muito heterogénea, formada por constituintes orgânicos (microrganismos e substâncias húmicas) e inorgânicos (principalmente minerais de argila, óxidos e hidróxidos).

A **fase líquida** é constituída, essencialmente, por água e soluções do solo. A água provém, principalmente, da atmosfera, mas também de infiltrações laterais, lençóis freáticos, etc. As soluções do solo são originadas pela alteração dos minerais e da matéria orgânica.

A **fase gasosa** é a fase menos estudada, pois altera-se com facilidade e a sua amostragem é complicada. No entanto, a sua existência é essencial para a respiração dos organismos e desempenha um papel importante nas reações de oxidação.

As fases líquida e gasosa situam-se nos poros do solo, onde estão em concorrência, variando o seu conteúdo ao longo do ano. Em condições ideais, a fase gasosa representa 25 %(v/v) da composição do solo, a líquida outros 25 %(v/v) e os restantes 50 %(v/v) correspondem à fase sólida.

2.2.3. Propriedades

O solo apresenta determinadas propriedades que dependem da composição e da constituição dos seus componentes, estas podem ser divididas em três grupos distintos: propriedades físicas, químicas e biológicas.

As **propriedades físicas** determinam o comportamento dinâmico dos fluidos dos diferentes tipos de solo. Entre elas encontram-se a estrutura, textura, densidade, permeabilidade, porosidade e humidade.

Dentro das **propriedades químicas** encontra-se o intercâmbio catiónico, o pH e a concentração de sais. A estas propriedades estão associadas a capacidade de tamponamento da contaminação do solo.

As **propriedades biológicas** devem-se à presença de matéria orgânica e à existência de formas de vida animal. Representam um papel essencial na circulação, reciclagem e transformação de nutrientes e produtos residuais.

2.3. Problemática dos solos contaminados

2.3.1. Origem e efeitos

Solo contaminado é todo aquele cujas características físicas, químicas ou biológicas foram negativamente alteradas pela presença de componentes de carácter perigoso de origem humana, em tal concentração que comporte um risco para a saúde humana ou para o ambiente (www.gtarc.ao).

A contaminação do solo consiste numa degradação química que, devido à acumulação de substâncias tóxicas, provoca a perda parcial ou total da sua produtividade. Estas substâncias encontram-se a concentrações tão elevadas que modificam, negativamente, as suas propriedades.

As práticas associadas à atividade industrial levou a uma contínua contaminação dos terrenos ocupados e até mesmo à contaminação de lugares próximos. O derrame incontrolado de resíduos seria normal até aos últimos 20-30 anos, altura na qual o desenvolvimento da consciência pelo meio ambiente, na sociedade e na própria indústria, permitiu reduzir consideravelmente este tipo de atuação. A este tipo de comportamento há ainda que somar os derrames provocados por fissuras nos tanques; a aplicação de pesticidas, etc. (Bonilla, 2000).

A Figura 2.1 torna-se um claro exemplo da complicada situação atual de solos contaminados por toda a Europa, onde apenas se remediaram 33 % dos solos oficialmente declarados entre 2000 e 2006.

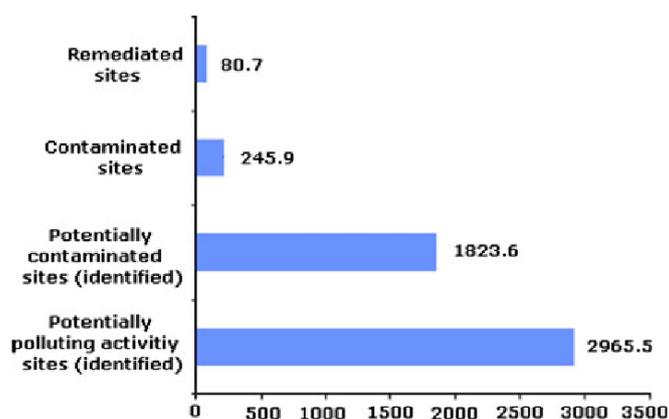


Figura 2.1- Número de solos contaminados e remediados na Europa entre 2000 e 2006 (EEA, 2007)

2.3.2. Contaminantes dos solos: NAPL's

O número de contaminantes é tão elevado como o número de compostos químicos existentes e tendo em conta o desenvolvimento da química orgânica dos últimos anos, o seu número já supera os vários milhares de compostos.

No Anexo I estão resumidos os distintos contaminantes existentes assim como as principais atividades industriais que os geram.

As NAPL's são líquidos orgânicos nocivos e que não se dissolvem em água. Uma parte importante dos solos e das águas subterrâneas contaminadas contêm NAPL's e são especialmente difíceis de eliminar das redes de abastecimento de água. A presença de NAPL's em solos está associada à atividade humana, podendo chegar a causar graves problemas à saúde e ao meio ambiente (Newell et al., 2007).

As NAPL's podem ser classificadas como fases líquidas não-aquosas leves (LNAPL's) ou por fases líquidas não-aquosas densas (DNAPL's).

- Fases Líquidas Não-Aquosas Leves (LNAPL's)

Este grupo de contaminantes abrange praticamente todo o grupo de hidrocarbonetos totais e combustíveis do Anexo I.

Trata-se de um grupo de substâncias orgânicas que são menos densas que a água e insolúveis na mesma, contaminantes comuns em zonas agrárias, industriais e urbanas como a gasolina, azeite e diesel.

Difundem-se ao longo da superfície do nível freático formando uma capa sob o mesmo, razão pela qual são mais fáceis de detetar do que os DNAPL's. As flutuações do nível freático podem introduzir o LNAPL em intervalos de maior profundidade podendo, desta forma, uma parte residual ficar presa abaixo do lençol freático, como é possível observar na Figura 2.2.a):

Alguns tipos de LNAPL's são:

- Gasolina: obtida através da refinação do petróleo, geralmente a partir da nafta por destilação direta. Consiste numa mistura de centenas de hidrocarbonetos individuais de C4 (butanos e butenos) até C11 como, por exemplo, o metilnaftaleno.
- Diesel: é um líquido de cor branca ou esverdeada e com uma massa volúmica média de $850 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, é constituído, principalmente, por parafinas e é utilizado como combustível. A sua principal qualidade é o índice de cetano, sendo o n-hexadecano o componente com valor mais alto ($I.C. = 100$).

- **Fases Líquidas Não-Aquosas Densas (DNAPL's)**

Dentro da classificação dos contaminantes do Anexo I, as DNAPL's abarcam parte dos compostos voláteis não halogenados, semivoláteis halogenados e compostos semivoláteis não halogenados.

Alguns tipos de DNAPL's são (Kueper, B.H., 2003):

- Solventes Clorados: Entre estes solventes encontram-se o tricloroetano (TCE), tetracloroetano (PCE) e o tetraclorometano (TCM). Comumente utilizados em limpeza a seco, desgorduramento de metais, indústria farmacêutica, etc., a sua massa volúmica pode estar entre 1,100 e 1,600 kg·m⁻³.
- Creosoto: este produto é uma mistura de compostos de destilado de alquitrans procedentes da combustão de carbonos gordos (hulha). Usado no tratamento da madeira, tratamento de telhados e no asfalto, o creosoto contém uma grande diversidade de hidrocarbonetos, principalmente aromáticos policíclicos (PAH's) e compostos fenólicos. A sua massa volúmica pode compreendida entre 1,010 e 1,130 kg·m⁻³.

Na Figura 2.2.b) encontra-se representado uma vista de um derrame de DNAPL's. Tendo em conta a sua densidade, a fase orgânica (densa) atravessa o nível freático do solo chegando até à rocha mãe, dificultando desta forma a sua deteção e tratamento.

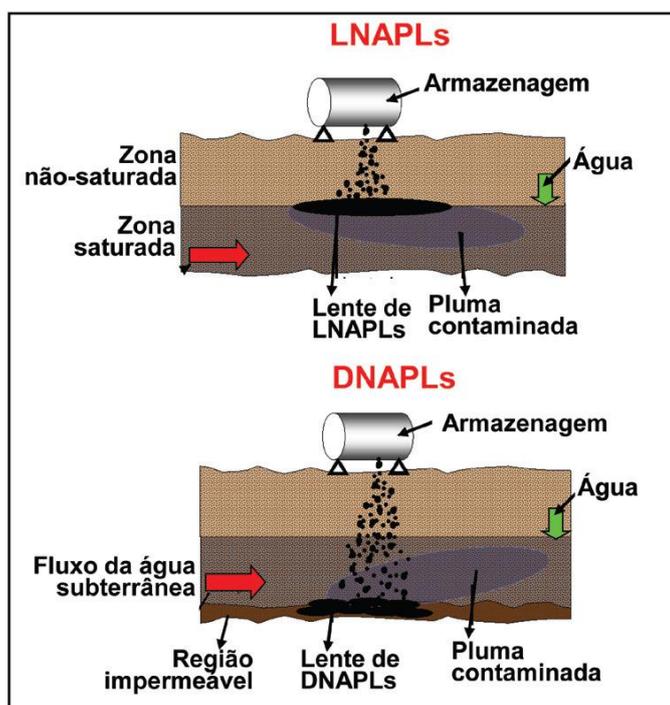


Figura 2.2- Contaminação por derrame de a) LNAPL's b) DNAPL's (Souza et al., 2010)

2.4. Técnicas de Remediação

As técnicas de remediação de solos podem ser classificadas em função do lugar em que se aplicam, desta forma distinguem-se as tecnologias *in situ* e *ex situ*.

As **Tecnologias In Situ** são realizadas no próprio espaço contaminado. Geralmente suportam custos mais baixos que as *ex situ* e permitem que o espaço continue a ser utilizado durante a sua recuperação. O principal inconveniente é o tempo de recuperação que pode ser mais demorado, apesar de esta técnica ser aplicada cada vez com mais frequência.

As **Tecnologias Ex Situ** impõem a extração do solo do terreno para poder ser tratado. Dentro destas tecnologias distinguem-se a tecnologia *on site*, na qual tratam o solo no próprio local, ou tecnologia *off site* na qual o solo é transportado para uma estação de tratamento. As principais vantagens dos tratamentos *ex situ* são a grande eficácia e fiabilidade da eliminação dos contaminantes, assim como a sua rapidez. No entanto, muitas vezes resulta em escavações caras e extensas.

2.4.1. Tratamentos de oxidação química

Os tratamentos de oxidação química estão a ser extensamente usados nos tratamentos de contaminantes orgânicos em águas residuais. O uso de processos de oxidação avançados juntamente com outras tecnologias, para a remediação *in situ* de solos e de águas subterrâneas, estão a receber cada vez mais atenção devido a serem tratamentos pouco agressivos e poderem ser aplicados a uma extensa variedade de compostos (Villa et al.,2010)

A oxidação química *in situ* (ISCO, em inglês) baseia-se no contato entre os oxidantes e os contaminantes com o objetivo de os decompor em compostos inócuos e comumente presentes na Natureza como o dióxido de carbono, a água e, no caso de compostos clorados, em cloro inorgânico.

Os contaminantes suscetíveis a serem tratados mediante ISCO incluem:

- Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX);
- Metil-terbutil-eter (MTBE);
- Hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH);
- Solventes Clorados (etenos e etanos);
- Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH's);
- Bifenilo policlorados (PCB's);
- Benzenos clorados (CB's);
- Fenóis;
- Pesticidas orgânicos (inseticidas e herbicidas);

- Componentes de munição (RDX, TNT, HMX, etc.)

Os oxidantes mais utilizados na oxidação química *in situ* são:

- Peróxido de hidrogénio e peróxido de hidrogénio catalisado (CHP), também conhecido como reativo Fenton modificado;
- Ozono;
- Permanganato;
- Persulfato e persulfato ativado.

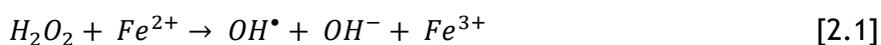
A tecnologia ISCO é uma das que, dentro das mais inovadoras, promete eliminar ou degradar uma variedade extensa de resíduos perigosos nas águas subterrâneas, sedimentos e solos. Pode ser aplicada a variados tipos e tamanhos de solos (argila e lodo) (EPA, 1998).

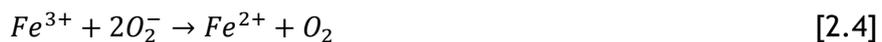
Os oxidantes têm uma boa disponibilidade e a duração do tratamento é normalmente de meses em vez de anos, tornando, desta forma, o processo economicamente viável. No melhor dos casos, a quantidade de oxidante é adequada, as reações alcançarão a conversão completa e os produtos finais serão facilmente extraídos.

2.4.2.0 peróxido de hidrogénio e o reagente Fenton

O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é um forte oxidante que pode ser injetado na zona contaminada para reagir com compostos orgânicos complexos, originando oxigénio e água em poucas horas e produzindo calor durante o processo. O pH ótimo no qual a reação ocorre é entre 2-3. A pH neutro o Fe (III) precipita e é necessário incorporar a esta reação agentes quelantes que permitam manter o Fe (III) em solução.

A eficácia do peróxido de hidrogénio aumenta quando reage com ferro (Fe^{2+}) produzindo o reagente Fenton. O ferro pode estar presente no solo ou nas águas subterrâneas, ou pode ser adicionado como catalisador. Na presença de ferro (Fe^{2+}), o peróxido de hidrogénio reage para formar radicais hidroxilo (OH^\bullet), ião ferro (Fe^{3+}) e iões hidroxilo (OH^-). Os radicais hidroxilo são fortes oxidantes ($E^0=2.73$ V vs o elétrodo de hidrogénio normal) que reagem com os substratos orgânicos sob as condições adequadas. A reação é exotérmica e pode levar a uma mineralização completa de substratos orgânicos (equações 2.1 e 2.2). O catalisador Fe^{2+} é regenerado através da reação do Fe^{3+} com o peróxido de hidrogénio e o ciclo catalítico proporciona um aumento da oxidação dos contaminantes orgânicos (equações 2.3 e 2.4).





As maiores vantagens ao usar o processo Fenton face a outros processos de oxidação, é que os reagentes H_2O_2 e Fe^{2+} são baratos e não geram compostos tóxicos durante o curto espaço de tempo do processo. Um outro benefício é o aumento temporal dos níveis de oxigénio na periferia da zona de tratamento, o que pode permitir que ocorram processos de biodegradação aeróbia que reduzem a quantidade de contaminante.

3. Descrição Técnica

3.1. Materiais e Reagentes

A presente investigação foi desenvolvida usando um solo da Comunidade de Madrid, proveniente de uma expedição realizada em Arganda del Rey. As amostras de solo tratadas correspondem ao horizonte Bt, que é imediatamente superior ao horizonte menos superficial, Ck, como se pode observar na Figura 3.1.

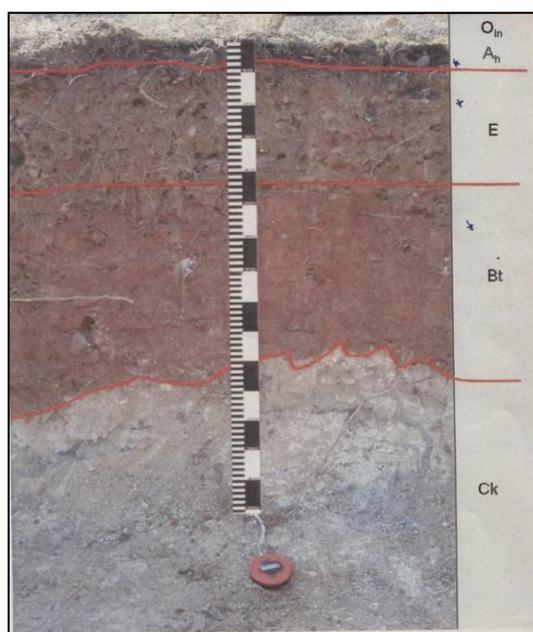


Figura 3.1- Horizontes do solo de Arganda del Rey

O horizonte Bt (B textural) é formado pela movimentação de argila dos horizontes superiores para os inferiores. Consequentemente, os horizontes superiores ficam com menores teores de argila e maiores de areia.

É um horizonte que sofreu ação da água, temperatura, microrganismos, entre outros, suficiente para alterar apenas parcialmente o material de origem do solo. (www.dcs.ufla.br)

Apresenta cor e estrutura típicas do solo, mas ainda guarda muitos fragmentos do material de origem.

Na Tabela 3.1 estão descritos os reagentes que são utilizados nas experiências. As soluções aquosas necessárias para o desenvolvimento da pesquisa foram preparadas com água Milli-Q (> 18 mΩ·cm) purificada num sistema de desionização.

Tabela 3.1- Reagentes utilizados ao longo da realização do projeto

Composto	Fórmula Química	PM / g·mol ⁻¹	Pureza / %	Empresa Comercial	Aplicação
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	>99	Scharlau	Solvente; Agente de Extração
Sulfato de ferro (III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃	399,87	75	Panreac	Catalisador
Citrato de sódio tribásico dihidratado	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	294,1	≥99	Sigma-Aldrich	Quelante (estabilizador)
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	98	Panreac	Condicionador de pH; Agente supressor na medida de citrato; Fracionamento da matéria orgânica
Permanganato de Potássio	KMnO ₄	158,04	99,5	Panreac	Agente valorante nas titulações de H ₂ O ₂
Carbonato de Sódio	CaCO ₃	105,99	Grau de análise	Panreac	Fase móvel na medida de citrato
Bicarbonato de Sódio	CaHCO ₃	84,0	Grau de análise	Panreac	Fase móvel na medida de citrato, Extração de Fe cristalino
Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	98,15	99,8	Sigma-Aldrich	Standard Interno
Diclorometano	CH ₂ CL ₂	84,93	-	Sigma-Aldrich	Solvente
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	-	Fisher Chemical	Solvente
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01	69,5	Scharlau	Estabilizador
Metanol	CH ₄ O	32,04	99,9	Lab-Scan	Para a reação na fase aquosa

3.2. Equipamentos e Procedimento Experimental

3.2.1. Caracterização

- Humidade do solo

A humidade do solo é determinada com base no procedimento descrito na norma ISSO 11465 (1993). Desta forma, pesam-se 10 g de solo numa balança de precisão (Gibertini, modelo Crystal 100) e leva-se a secar a 105°C numa estufa, neste caso estufa Memmert, modelo UFE (Figura 3.2). Deixa-se arrefecer a amostra do solo num exsicador durante 1 hora e é imediatamente pesada.



Figura 3.2- Estufa Memmert

Tendo em consideração a diferença de peso entre a amostra húmida e seca, calcula-se a humidade (h) do solo, como indica a Equação 3.1:

$$h (\%) = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \right) \times 100 \quad [3.1]$$

Onde:

m_1 : massa do solo fresco com peso do vidro de relógio / g

m_2 : massa do solo seco com peso do vidro de relógio / g

m_0 : massa do vidro de relógio / g

- Capacidade de campo do solo

A capacidade de campo é definida como o conteúdo de água retido no solo contra a força da gravidade, em condições de equilíbrio e quando não existe extração da água do solo através de plantas, evaporação ou transpiração (Porta, J., 2008).

Esta propriedade depende, fundamentalmente, da textura, da matéria orgânica e do grau de compactação do solo. A sua quantificação é feita utilizando 30 g de solo que são introduzidos numa proveta de 100 mL. A água destilada é então adicionada até à saturação do solo. Permanece em repouso durante 24 horas, retira-se a amostra de solo, pesa-se (m_{sh}) e calcula-se a capacidade de campo a partir da percentagem em volume da água existente em relação ao solo seco (m_{ss}), conforme mostrado na Equação 3.2:

$$C. C. (\%) = \left(\frac{m_{sh} - m_{ss}}{m_{ss}} \right) \times 100 \quad [3.2]$$

- Caracterização da matéria orgânica do solo

O conteúdo de matéria orgânica do solo é obtido por calcinação das amostras (NEN 5754, 1994). Para tal, colocou-se a amostra numa cápsula de cerâmica e anota-se o seu peso. Em seguida, introduziu-se a amostra durante duas horas numa mufla (550°C) da marca Fahe (modelo Conatec 4100). Deixa-se a amostra arrefecer num exsiccador e determina-se a matéria orgânica do solo por diferença de peso como se observa na Equação 3.3:

$$MO (\%) = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100 \quad [3.3]$$

Onde:

m_0 representa o peso inicial da amostra / g

m_1 indica o peso final da amostra / g

- Determinação do carbono total

Esta medida é obtida utilizando um analisador de carbono de amostras sólidas (Shimaduz, SSM-5000^a), que determina o carbono total por oxidação catalítica num forno de combustão a 900°C.

O conteúdo de carbono da amostra é calculado tendo em conta o peso inicial da amostra, a partir do CO₂ gerado enquanto se mede num detetor de infravermelho não dispersivo (NDIR).

Mediante o valor de % carbono obtido, pode-se fazer um cálculo aproximado da matéria orgânica contida nos solos como indicado na Equação 3.4:

$$\% MO = 1,72 \times \% C \quad [3.4]$$

Considerou-se um teor de carbono médio de 58 %. Na Tabela 3.2 mostra a gama de compostos elementares de ácidos húmicos e fúlvicos do solo.

Tabela 3.2-Compostos elementares das substâncias húmicas do solo (Dojlido J.R.,2003)

Compostos Elementares	Ácidos Húmicos	Ácidos Fúlvicos
	/ % w	/ % w
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-4	1-2
S	1-2	0-2

- Fracionamento da matéria orgânica

A matéria orgânica pode ser caracterizada por três frações distintas: fração LP₁ (fração lábil 1), fração LP₂ (fração lábil 2) e fração recalcitrante (R). A determinação destas frações realiza-se seguindo o método proposto por Belay-Tedla (Belay-Tedla, A., 2009).

A 5 g de solo é adicionado ácido sulfúrico 5 N sendo de seguida aquecido a 105 °C durante 30 minutos. Posteriormente é levado a agitação 3500 rpm para recolher o sobrenadante que se reconhece como LP₁.

Seguidamente, a amostra de solo é tratada com ácido sulfúrico 26 N e é mantida a agitação constante durante 24 horas. Decorrido esse tempo, a amostra é aquecida durante 3 horas e através do sobrenadante obtido se irá analisar a fração LP₂ enquanto que o solo resultante constitui a fração recalcitrante.

Das três frações mede-se o carbono orgânico total pelo método de Walkley-Black (Walkley,A., 1974) que consiste na combustão húmida a 125 °C da matéria orgânica do solo com a mistura K₂Cr₂O₇ 1 N e H₂SO₄ (96 %). O dicromato em excesso é titulado com sulfato ferroso (Sal Mohr 0,5 N).

O carbono orgânico total (TOC, em inglês) é o total da soma das três frações: LP₁, LP₂ e R.

- Medida do pH

O pH do solo é a sua fase aquosa ou solução salina e é um dos parâmetros fundamentais que abordam a remediação de um local com o reagente Fenton, pois como previamente mencionado, o tratamento é favorecido a pH ácido.

A determinação do pH é realizada de acordo com a norma AFNOR X 31 (NF, 1994). Neste procedimento determina-se o pH de uma suspensão de solo em dois solventes: água destilada e uma solução de cloreto de cálcio 0,01 M. Em ambos os casos se utiliza uma relação de volume de líquido e massa de solo (V_L/W) de 2,5:1 ml·g⁻¹. A mistura solo:solução é agitada durante 60 minutos utilizando um agitador magnético e deixa-se repousar durante 30 minutos, depois dos quais se mede o pH.

- Conteúdo em metais

Como a reação Fenton pode ser catalisada por um catião metálico multivalente como o ferro e o manganês, o conteúdo total de ambos os metais é determinado mediante a técnica de espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente 4100 MP-AES (Agilent Technologies).

- Medida da superfície específica e volume de poros

A superfície específica e o volume de poros foram determinadas mediante adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C e adsorção de CO₂ a 0 °C, realizados num equipamento Beckam-Coulter modelo SA 3100.

Antes da análise as amostras são desgaseificadas durante 5 horas a 40 °C, assim as propriedades do solo não são alteradas.

A partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ e aplicando a Equação BET, calcula-se a superfície específica (S_g).

3.2.2. Contaminação

Para a contaminação do solo que servirá de estudo, 60 g de solo foram impregnados com 30 mL de n-hexano e 60 mg de diesel, de forma a obter-se uma concentração de 1000 mg·kg⁻¹.

Nas 24 horas seguintes, a mistura é colocada num banho orbital com termóstato Selecta, modelo Unitronic Orbital, representado na Figura 3.3, a 25 °C e 100 rpm, permitindo uma homogeneização mais completa da amostra.



Figura 3.3- Banho Orbital com termóstato

Posteriormente, o matraz é colocado numa campana extratora para evaporação do n-hexano e secagem total do solo.

O cálculo final da concentração de contaminante no solo é levado a cabo em duas etapas, na etapa inicial a extração de contaminante é feito através de um dispositivo de extração por Soxhlet sendo seguida de uma etapa de evaporação do solvente utilizado para extrair o contaminante do solo. Esta última etapa ocorre num evaporador rotativo. Os métodos serão descritos no *Capítulo 3.3*.

No caso da contaminação do solo com $10000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de diesel, efetuou-se o mesmo procedimento, alterando apenas as quantidades dos reagentes para se conseguir alcançar a concentração pretendida.

3.2.3. Remediação

Para a remediação do solo contaminado neste trabalho, será aplicado o reagente Fenton como agente oxidante. Desta forma, é necessário ter em atenção alguns critérios relevantes:

Concentração de H_2O_2 : Normalmente, quando se trabalha em solos, a quantidade de peróxido de hidrogénio a adicionar tem de ser em excesso respetivamente ao balanço estequiométrico, visto que parte reage de maneira improdutiva com a matéria orgânica

presente no solo. Neste trabalho, teve-se em conta a estequiometria da reação entre o n-hexadecano ($C_{16}H_{34}$) e o peróxido de oxigénio:



Concentração de Fe^{3+} : Consultando alguma literatura (Villa, R., 2010; Watts, S. 1996) estabeleceram-se concentrações de Fe^{3+} de 5 mM e 20 mM para estudo neste projeto.

Concentração de citrato sódico tribásico: Devido a estudos prévios (Vicente, F., 2011) foi escolhida uma concentração de 50 mM, visto que é uma concentração ótima que permite estabilizar o Fe^{3+} , mantendo-o em solução minimizando a decomposição da água oxigenada.

Os valores empregues de oxidante e aditivos estão dentro do intervalo habitualmente utilizado na literatura de remediação de solos (Bacocchi, 2004; Vicente, F., 2011; Saxe, 2000; Villa, R., 2010).

Uma experiência de remediação deste trabalho pode ser resumida da seguinte forma:

- Adicionam-se 10 mL de fase aquosa, contendo peróxido de hidrogénio, ferro (Fe^{3+} 5 ou 20 mM) e agente quelante (solução de citrato 50 mM), sobre 5 g de solo contaminado com diesel. Esta etapa é realizada em tubos de teflon. As amostras são preparadas em duplicado, uma para cada tempo de reação;
- As amostras permanecem durante 48/96 horas (as amostras têm diferentes tempos de reação para se observar a evolução da concentração de peróxido de hidrogénio, citrato, ferro e diesel ao longo do tempo) em banho orbital, que se encontra representado na Figura 3.3, a 25 °C e 100 rpm;
- Após este tempo, são adicionados 15 mL da mistura n-hexano e diclorometano (1:1v) para parar a oxidação do diesel. As amostras são centrifugadas durante 10 minutos (centrifugadora MEDIFRIGER BL-S de Selecta, com seleção de temperatura, representada na Figura 3.4), aparecendo desta forma 3 fases: fase orgânica, fase aquosa e fase solo (Figura 3.5).

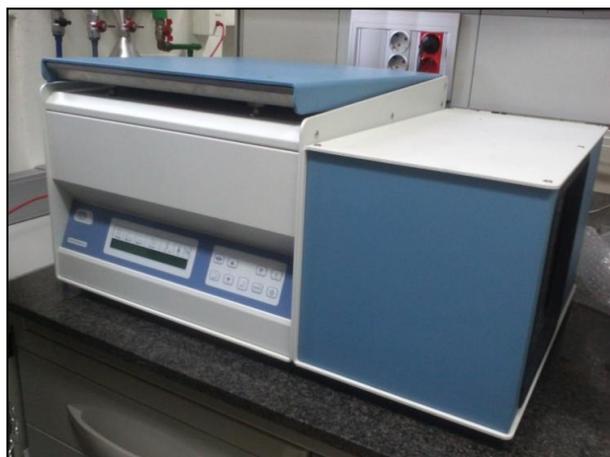


Figura 3.4- Centrifugadora

- Com o auxílio de pipetas as 3 fases são separadas e pesadas;
- A reação na fase aquosa é parada adicionando 15 mL de MeOH.



Figura 3.5- Distintas fases da amostra

3.3. Métodos de análise

Como citado previamente, analisando a fase orgânica vai ser possível verificar a quantidade de diesel remanescente. Desta forma, as amostras desta fase serão analisadas através de cromatografia gasosa com espectrometria de massa, para uma análise qualitativa dos componentes, e por cromatografia gasosa com detetor de ionização de chamas, que permite uma análise quantitativa da amostra.

Estes métodos de análise serão também aplicados às amostras da fase solo após extração com Soxhlet.

Na fase aquosa vão-se analisar as concentrações de oxidante, citrato e ferro através de titulação oxidação-redução, cromatografia líquida de alta eficiência e espectroscopia de emissão atômica, respetivamente. O pH vai ser medido com um elétrico medidor de pH.

Os métodos citados serão, de seguida, detalhados.

3.3.1. Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas

Esta técnica combina a cromatografia de gás com a espectrometria de massas.

A cromatografia gasosa separa os componentes da amostra e a espectroscopia de massa irá caracterizar cada um dos componentes, individualmente. (www.trabalhosfeitos.com) Combinando essas duas técnicas é possível ter tanto uma análise qualitativa como quantitativa e avaliar uma solução contendo uma série de produtos químicos (Figura 3.6).



Figura 3.6- Equipamento GC-MS

Neste trabalho será apenas feita uma análise qualitativa das amostras das fases orgânica e solo, identificando as distintas substâncias que as constituem.

As amostras a analisar são preparadas colocando apenas 1,5 mL das mesmas num frasco de cromatografia.

Na Tabela 3.3 encontram-se as características do equipamento:

Tabela 3.3- Características do equipamento GC-MS

EQUIPAMENTO	HP 6890 GC 5975B MSD			
Método	DIESEL SOIL MEOH			
Volume injeção	8,0 µL			
Coluna	Capillary Column 30 m x 0,25 mmØ1 x 0,25 µm T máx. (350 °C)			
Temperatura injeção	200 °C			
Temperatura da fonte	230 °C			
Temperatura do quadrupolo	150 °C			
Programa	Inicial	Incremento (°C · min ⁻¹)	Next (°C)	Patamar (min)
Temperatura Forno	Rampa1	12	250	10
	Rampa 2	12	325	5
	Post run		350	0
Tempo de análise	38,33 min			
Relação split	0,5:1 aprox.			
Pressão cabeça coluna	5,7 kPa			
Modo operação	Pressão constante			

3.3.2. Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chamas

Para analisar as fases solo e orgânica, ou seja, a quantidade de diesel remanescente no sistema utiliza-se um cromatógrafo de gases, modelo 6890 da casa comercial Agilent, que incorpora um detetor de ionização de chamas (FID) e um detetor de captura eletrónica.

Na análise é empregue hélio (Praxair) de alta pureza (≥ 99,999%) como gás de transporte (Figura 3.7).



Figura 3.7- Cromatografia de gases com detetor de ionização de chamas

As amostras para análise são preparadas como se descreve em seguida.

Adicionam-se 0,79 mL de uma solução de ciclohexanona e n-hexano (1000 ppm para calibração de baixas concentrações e 5000 ppm para calibração de altas concentrações) como standard interno a 15 mL de solução de diesel em diclorometano:hexano (1:1 em volume). Todas as medidas são controladas por pesagem. Dos 15,79 mL totais, 1,5 mL de toda a mistura são colocados num frasco de cromatografia e são analisados.

A primeira gama de concentrações vai desde 75 até 500 ppm. A reta de calibração para as baixas concentrações está representada na Figura 3.8:

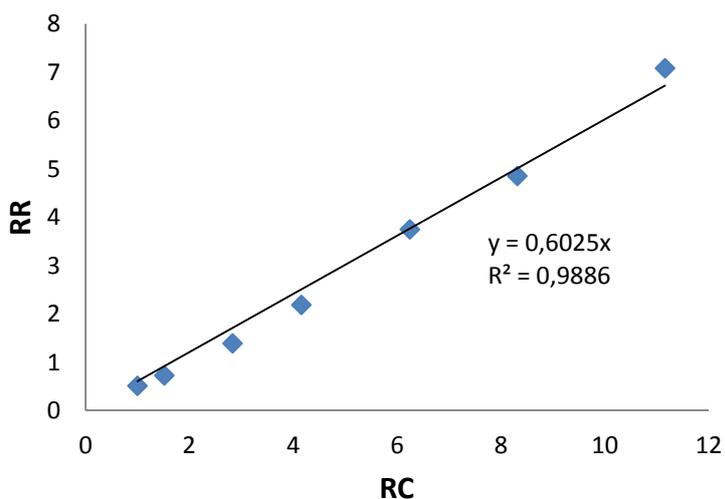


Figura 3.8- Reta de Calibração para Baixas Concentrações

(RR: rácio das áreas; RC: rácio das concentrações)

A segunda gama de concentrações (Figura 3.9) corresponde a valores de concentração que vão desde 500 até 10000 ppm.

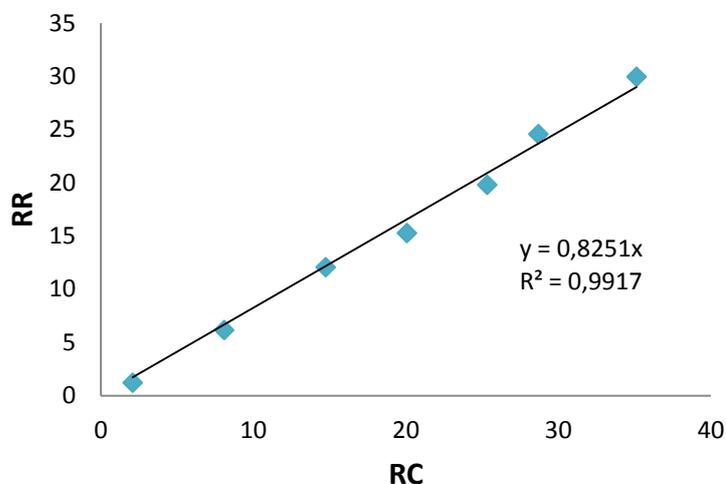


Figura 3.9- Reta de Calibração para Altas Concentrações

(RR: rácio das áreas; RC: rácio das concentrações)

O standard interno (ciclohexanona) aparece aos 10 minutos (ver Anexo II), após os 10 minutos todos os picos são considerados, picos bem definidos e picos pouco definidos, correspondentes aos hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH, em inglês) do diesel.

Na Figura 3.10 está representado um cromatograma tipo de 8000 ppm de diesel.

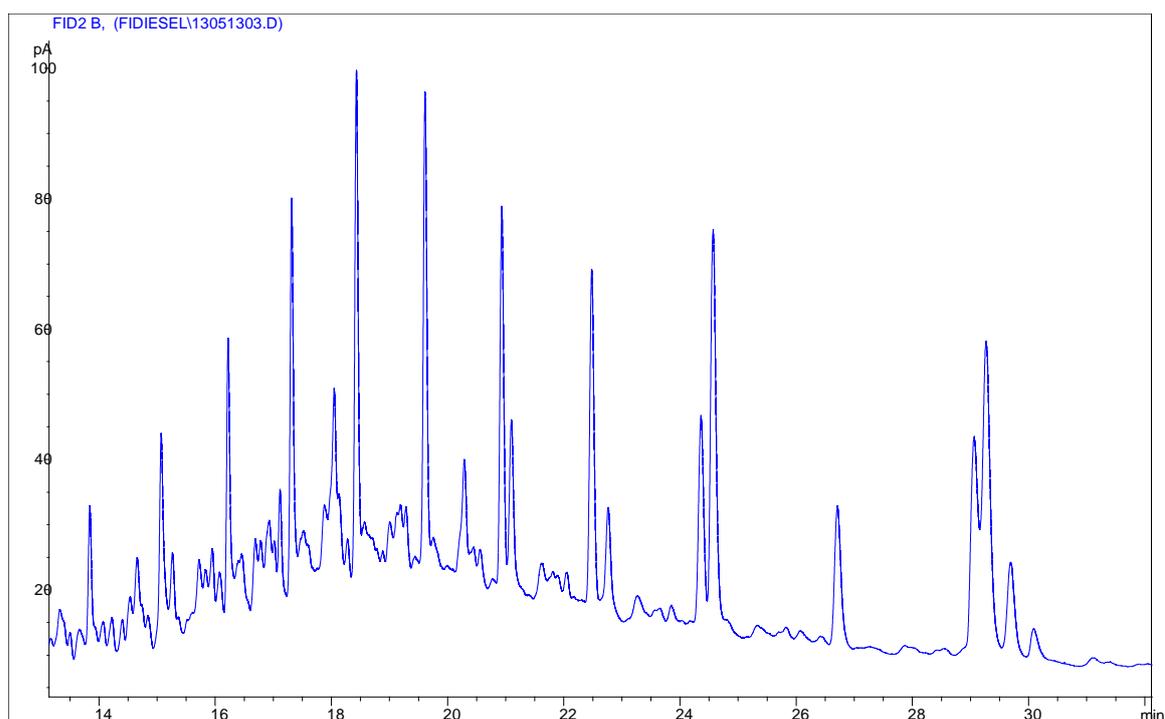


Figura 3.10- Cromatograma Típico de Diesel para 8000 ppm

A Tabela 3.4 recolhe todos os calibrados tidos em conta para a quantificação dos TPH como soma de todas as áreas.

Tabela 3.4- Método GC/FID para análise do diesel

EQUIPAMENTO	Agilent 6890 GC
Método	FIDIESEL
Detetor	FID
Volume injeção	8 μ l
Coluna	DB-1 100% Dimetilpolisiloxano 30 m x 0,25 mm \varnothing i x 1 μ m T máx. (350 °C)
Liner	Ref.5183-4647 Agilent
Temperatura injeção	300 °C
Temperatura detetor	250 °C
Programa Temperatura forno	T ₀ = 40 °C Rampa 1: 12 °C · min ⁻¹ , T ₁ = 250 °C, patamar 15 min; Rampa 2: 8 °C · min ⁻¹ , T ₂ = 325 °C, patamar 5 min
Tempo análise	46 minutos
Relação split	0,1:1
Caudal split	0,01 cm ³ ·min ⁻¹
Caudal por coluna	10 cm ³ ·min ⁻¹
Caudal no detetor	35 cm ³ ·min ⁻¹ H ₂ 400 cm ³ ·min ⁻¹ Ar
Pressão cabeça de coluna	25,3 kPa
Modo operação	Fluxo constante

3.3.3. Espectroscopia de Emissão Atómica

A concentração de ferro existente na amostra é obtida através de um equipamento de espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente (Figura 3.11).

Esta tecnologia utiliza a medição quantitativa da emissão ótica de átomos excitados para determinar a concentração da substância a ser analisada, isto é, a amostra é convertida a átomos livres, numa fonte de excitação de altas temperaturas (uma chama). As amostras líquidas são nebulizadas e levadas à chama pelo fluxo de gás. A fonte de excitação dissolve,

atomiza e excita os átomos da substância analisada. A chama fornece energia suficiente para promover os átomos a altos níveis de energia.



Figura 3.11- Equipamento MP-AES

À medida que os átomos voltam ao estado estável, a radiação emitida passa através do monocromador que isola o comprimento de onda especificado para a análise requerida. Um fotodetector mede a força da radiação selecionada, que em seguida é amplificada e enviada a um dispositivo de leitura. (www.hiq.linde-gas.com.br)

Os comprimentos de onda selecionados foram de 259,940 nm, 371,993 nm e de 373,486 nm.

A reta de calibração para o comprimento de onda de 371,993 nm encontra-se na Figura 3.12, as restantes encontram-se no Anexo III:

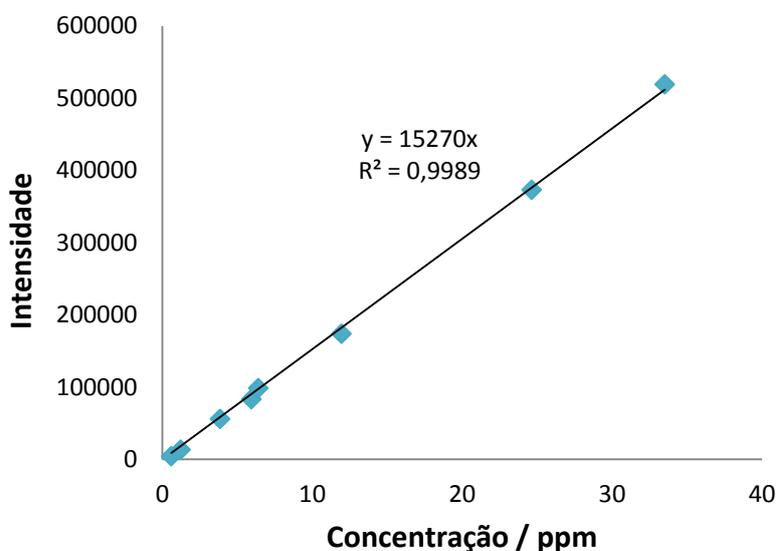


Figura 3.12- Reta de calibração do ferro para 371,993 nm

As amostras preparam-se da seguinte forma: as amostras são previamente filtradas para evitar que a deposição de resíduos danifique o equipamento. Posteriormente, num frasco de 20 mL, adiciona-se 0,800 mL de amostra, 150 µL de ácido nítrico (que funciona como estabilizador de ferro) e 14,05 mL de água.

As características do equipamento estão descritas na Tabela 3.5:

Tabela 3.5- Características do Equipamento MP-AES

Equipamento	4100 MP-AES (Agilent Technologies)		
Tipo Nebulizador	ONE-NEB		
Câmara nebulização	Passo simples		
Introdução de amostra	Manual		
Velocidade de bomba	8 rpm		
Tempo de estabilização de amostra	15 s		
Tempo de Alimentação	15 s		
Número de repetições	3		
Tempo de leitura entre réplicas	5 s		
Elementos Analisados			
Elemento	Longitude de onda / nm	Posição do Visor	Pressão do nebulizador / kPa
Fe	259,940	-10	180
Fe	371,993	-20	240
Fe	385,991	-20	240

3.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A medição da concentração do anião citrato e a deteção de ácidos orgânicos de cadeia curta foi determinada por HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Uma coluna de 120 Poroshell SB-C18 (2,7 µm tamanho de partícula, 4,6 x 100 mm) da marca MERCK foi utilizada para a análise no modo de gradiente de concentração, com uma composição inicial de 100 % de solução tampão de KH₂PO₄ 20 mM, acidificada a um pH de 2,1 realizada durante 4 minutos, em seguida é alterada para 30 % de solução tampão de KH₂PO₄, 5 % de metanol e 65 % de acetonitrilo.

A coluna encontra-se no interior de um forno a 40°C, e o eluente circula com um caudal de 1 ml·min⁻¹ (Figura 3.13).

A longitude da onda selecionada foi de 208.



Figura 3.13- Equipamento HPLC

As amostras que vão a analisar são preparadas num frasco de cromatografia, colocando-se 0,1 mL de amostra e 0,9 mL de eluente ácido (Fosfato monobásico KH_2PO_4 20 mM pH 2-2,5), que promove a separação dos componentes a amostra.

O software do equipamento realiza a integração automática das áreas, proporcionando diretamente a concentração de cada substância da amostra. Um espectro típico do citrato encontra-se no Anexo IV assim como um cromatograma de uma amostra onde o pico do citrato sai aproximadamente aos 5 minutos.

A reta de calibrado do equipamento encontra-se na Figura 3.14:

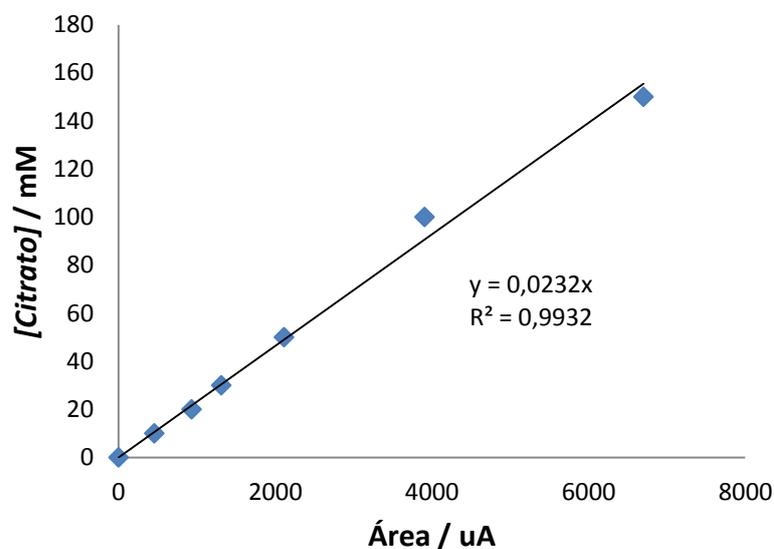


Figura 3.14- Reta de Calibração para o Citrato

Os elementos do equipamento estão descritos na Tabela 3.6:

Tabela 3.6- Características da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Elemento	Casa comercial	
	Marca	Serie
Desgaseificador	Hewlett Packard	G1322A; Serial JP 05030136
Equipamento de bombas	Hewlett Packard	G1310A; Serial DE 72000884
Injetor automático	Hewlett Packard	G 1313; Serial DE 72003764
Forno	Hewlett Packard	G1316A; Serial DE 72004077
Detetor espectrofotométrico	Hewlett Packard	G1315A; Serial DE 74602999

3.3.5. Medida de pH

O pH do sobrenadante é medido com um medidor de pH da marca Metrohm, colocando o eletrodo em contacto com a fase aquosa até estar submerso o extremo do mesmo e até a medida estabilizar (Figura 3.15).



Figura 3.15- Eletrodo Medidor de pH

3.3.6. Medida de peróxido de hidrogénio

A determinação do peróxido de hidrogénio remanente na solução é obtida por titulação oxidação-redução com permanganato de potássio. Desta forma, 50 µL de amostra são adicionados a 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico a 10 %. O ácido sulfúrico é adicionado com o objetivo de manter o pH da titulação idóneo e para evitar a decomposição do peróxido de hidrogénio até que a mesma tenha terminado.

A solução é titulada com permanganato de potássio 0,005 M num equipamento de titulação da marca Metrohm, como é possível observar na Figura 3.16.

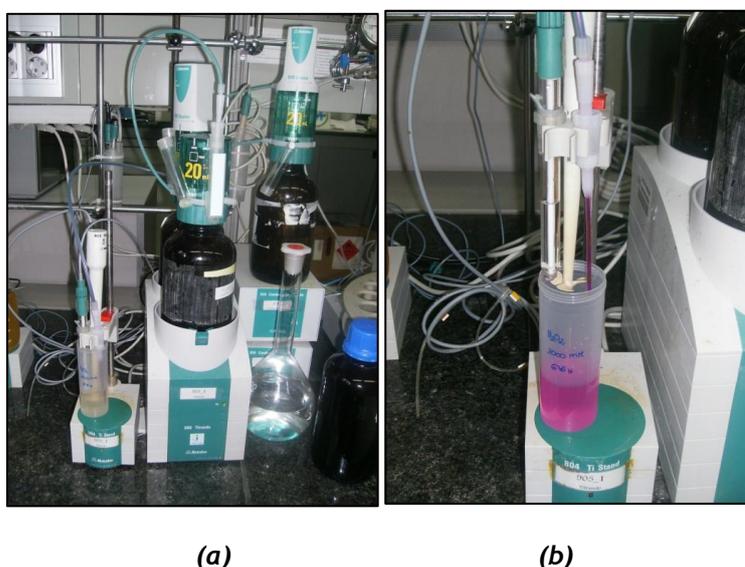
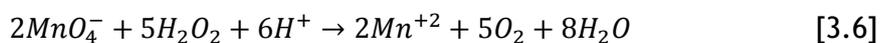


Figura 3.16- Medição do H_2O_2 . a) Equipamento de Titulação b) Amostra de H_2O_2 depois de titulada

A partir da estequiometria da reação (equação 3.6), determina-se a concentração de peróxido de hidrogénio presente na fase aquosa, mediante a equação 3.7:



$$H_2O_2(ppm) = \frac{V_{KMnO_4} \cdot 425}{V_{amostraH_2O_2}} \quad [3.7]$$

3.3.6. Extração com Soxhlet

O dispositivo de extração Soxhlet encontra-se esquematizado na Figura 3.17 e tem por base o método 3540-C da EPA (EPA, 1996). A extração é realizada colocando 5 g de solo proveniente da separação de fases das amostras (previamente seco com 5 g de Na_2SO_4). O solo é colocado

sobre/sob uma cama de lã de vidro e é submetido a uma extração a refluxo constante, durante 16-20 horas, a uma temperatura de 70°C, mantida por um banho de glicerina sob uma placa de aquecimento, de forma a que se completem 4-6 ciclos por hora. Como solvente são utilizados 300 mL de uma mistura de acetona e n-hexano (1:1 em volume).



Figura 3.17- Extração com Soxhlet

- **Eliminação do solvente e análise do contaminante separado**

Passadas as 16-20 horas da extração Soxhlet, todo o conteúdo do matraz de bola é levado a um evaporador rotativo R-200 da marca BUCHI com agitação regulada por termóstato para se retirar o solvente (Figura 3.18).

As pressões de vapor do n-hexano e da acetona são 335 mbar e 556 mbar a um ponto de ebulição de 40°C, respetivamente. Desta forma, gerando um vácuo a 450 mbar, durante aproximadamente 40 min, consegue-se a evaporação progressiva do solvente. O sistema de retenção duplo de solvente permite a sua coleção completa, sendo composto de um dos lados da bomba por um sistema de recirculação de água, e em seguida, por um sistema adicional de retenção de solvente composto por azoto líquido.

Após a remoção de todo o solvente, o resíduo, que consiste numa gotícula de diesel líquido é diluído com uma quantidade conhecida da mistura de diclorometano e n-hexano, 15 mL neste caso, e é analisado por cromatografia em fase gasosa/FID.



Figura 3.18- Evaporador Rotativo

3.3.7. Ensaio de Ecotoxicidade

Os ensaios foram realizados utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri* (também conhecida como *Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177) mediante um procedimento standard.

Durante o metabolismo desta bactéria ocorrem fenômenos de bioluminescência, pelo que ao existir no meio de substâncias tóxicas, diminuirá rapidamente. A redução da luminescência é um parâmetro que se emprega para determinar o efeito tóxico de uma substância ou de uma mistura, já que incide diretamente no metabolismo bacteriano (Kayser, K., Palabrica, V., 1991; Jennings, V. et al., 2001).

Ligada ao sistema de transporte de elétrons é na respiração celular que ocorre a oxidação catalítica do flavin mononucleótico por ação da enzima luciferase, esta é a reação responsável pela emissão de luz durante o metabolismo bacteriano. Uma diminuição da luminescência supõe uma redução na respiração celular, isto é, na produção de energia. Portanto este ensaio não é de mortalidade mas sim de inibição metabólica. A redução da luminescência depende da natureza e da concentração do composto tóxico. A sensibilidade da resposta bacteriana depende da temperatura e da salinidade do meio em que se realiza o ensaio.

Este ensaio é realizado empregando um equipamento Microtox M500 Analyzer seguindo o procedimento detalhado no Manual Comercial (Microbios, 1992. agora Azur Environmental) que foi adotado oficialmente em Espanha (ISO 11348-3-1998). Realiza-se a 15°C, com uma salinidade correspondente de a 2 % em NaCl e a um pH entre 6 e 8; um pH fora deste intervalo tem um efeito multiplicador na toxicidade. Os reagentes usados são: uma cultura liofilizada de bactéria marinha *Vibrio fischeri* armazenada no congelador (-20°C); uma

solução de reconstituição que consiste em água destilada livre de tóxicos; uma solução aquosa de ajuste osmótico de NaCl a 22 % e uma solução aquosa de diluente de NaCl a 2 %.

O procedimento experimental deste ensaio encontra-se no Anexo V.

O EC_{50} é um parâmetro tabulado na literatura (Kayser, K., Palabrica, V., 1991; Jennings, V. et al., 2001) para expressar a toxicidade de distintos contaminantes. Define-se como concentração nominal efetiva do contaminante que reduz a intensidade da emissão de luz dos microrganismos em 50% depois de 15 min de contato com o contaminante. Esta variável calcula-se a partir da IC_{50} mediante a seguinte equação:

$$EC_{50} = C \times \frac{IC_{50}}{100} \quad [3.8]$$

onde C é a concentração de contaminante da amostra e o IC_{50} a percentagem de volume de amostra no volume final para alcançar uma inibição de 50% obtida no ensaio de ecotoxicidade.

Os valores de bioluminescência também se podem expressar como unidades de toxicidade (UT), também conhecidas por equitox, valor que também é proporcionado pelo ensaio de Microtox. O valor é calculado da seguinte forma:

$$UT = \frac{100}{IC_{50}} \quad [3.9]$$

A expressão da toxicidade na forma de UT evita a confusão que se cria pela relação inversa existente entre um valor de EC_{50} baixo e o seu significado de elevada toxicidade, já que as UT expressam de forma direta a toxicidade.

A utilidade do ensaio de ecotoxicidade consiste em que permite ter uma ideia da toxicidade da fase aquosa sem conhecer a sua composição, embora o valor legislado máximo de equitox não anula as normas específicas mais restritivas para certos compostos.

As UT de um solo que contenha distintos contaminantes são calculadas como a soma das UT de cada contaminante (i), função da concentração em que está presente e a sua toxicidade:

$$UT_S = \sum UT_i = \sum \frac{C_i}{EC_{50}} \quad [3.10]$$

4. Discussão de Resultados

4.1. Caracterização do Solo

As principais características do solo Bt de Arganda del Rey, foram determinadas seguindo os procedimentos descritos no *Capítulo 3.2.1*.

Tabela 4.1- Resultados obtidos na caracterização do solo

Humidade / %	3,24	
Capacidade de campo / cm³·g⁻¹	0,5	
SOM / %	0,242	
TC / %	0,176	
IC / %	-	
pH H₂O	7,22	
pH CaCl₂	6,01	
Sg / cm²·g⁻¹	27	
Vp / cm³·g⁻¹	0,0314	
[Fe] / mg·kg⁻¹	21200	
[Mn] / mg·kg⁻¹	183	
Fracionamento / %	LP I	0,114
	LP II	0,012
	R	0,07
TOC / %	0,196	

Através da Tabela 4.1, é possível observar-se que se trata de um solo ligeiramente ácido com um baixo conteúdo de matéria orgânica, sendo a fração lábil a que suporta maior percentagem. Esta matéria orgânica é facilmente biodegradável e estão incluídos os compostos orgânicos simples. A matéria orgânica é um parâmetro que depende da profundidade do solo, pelo que neste caso seria de esperar um baixo conteúdo da mesma.

4.2. Remediação de solo por processo Fenton

4.2.1. Ensaios Prévios

Com o intuito de otimizar os métodos de análise deste trabalho, foram realizados alguns ensaios prévios que permitiram determinar qual seria o método mais apropriado e mais eficiente.

Primeiramente efetuaram-se testes para saber qual o melhor método para extração do contaminante. Desta forma realizou-se um ensaio de extração de etilbenzeno no solo com DCM:n_C6 1:1 (v) com dois procedimentos distintos para poder compará-los:

- Extração após adição de solventes e centrifugação;
- Extração após adição de solventes, 1 hora em banho de ultrassons e centrifugação.

Sobre 5 g de solo adicionaram-se 5 mg de etilbenzeno, agitou-se para homogeneizar o etilbenzeno no solo. Adicionaram-se 10 mL de solução aquosa com 10000 ppm de peróxido de hidrogénio. Adicionaram-se 15 mL de solução de DCM:n_C6 1:1 (v). Centrifugou-se a amostra ou foi colocada em banho de ultrassons e centrifugada posteriormente.

A fase orgânica, que se encontra na parte superior, foi retirada com uma pipeta, pesou-se e analisou-se por HPLC o etilbenzeno presente.

Da fase aquosa analisa-se o peróxido de hidrogénio que possa restar.

Relativamente ao solo, realizou-se nova extração com 15 mL de DCM:n_C6 1:1 (v), deixou-se 1 hora no banho de ultrassons, centrifugou-se e retirou-se a fase orgânica do solo, pesou-se e analisou-se para se verificar o etilbenzeno que possa restar.

Nestes ensaios prévios o NAPL escolhido foi o etilbenzeno, pois é mais solúvel ($180\text{-}200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em fase aquosa do que o diesel ($0,2\text{-}5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e se o método de extração para o etilbenzeno for ótimo, para o diesel também o será.

Analisando a Tabela 4.2, observa-se que os resultados da extração de etilbenzeno e da conversão de peróxido de hidrogénio são bastante semelhantes, desta forma, e para se evitar um processo mais moroso, as amostras (depois de estarem em banho orbital durante o tempo de reação) são apenas centrifugadas. As experiências estão numeradas por “ C_x ” e “ CUS_x ” em que x é o número da experiência.

Tabela 4.2- Resultados dos ensaios prévios

Experiência	EB FO / %	EB FS / %	X H ₂ O ₂ / %
C1	87	13	25
C2	85	15	27
CUS1	91	9	31
CUS2	90	10	29

(C: centrifugação; CUS: centrifugação e ultrassons; EB₀ = 5 mg; V_L/W=2 mL·g⁻¹; [H₂O₂] = 10000 ppm; T=25 °C)

De seguida foram efetuados ensaios para verificar se a adição de um agente quelante na reação traria algum benefício, para isso prepararam-se duas amostras distintas (Tabela 4.3):

- Reação sem agente quelante:
 - 5 g de solo, 10 mL de fase aquosa (1000 mM H₂O₂, 5 mM Fe³⁺).
- Reação com agente quelante:
 - 5 g de solo, 10 mL de fase aquosa (1000 mM H₂O₂, 50 mM Citrato, 5 mM de Fe³⁺).

O solo utilizado nestas experiências não está contaminado e o agente quelante escolhido foi o citrato de sódio tribásico dihidratado.

Analisando a Figura 4.1 verifica-se que a utilização de uma solução com um agente quelante faz com que o consumo improdutivo de H₂O₂ seja minimizado. De acordo com a literatura (Vicente, F.,2011) estes valores eram os esperados. Desta forma, uma solução de citrato será adicionada a todas as amostras.

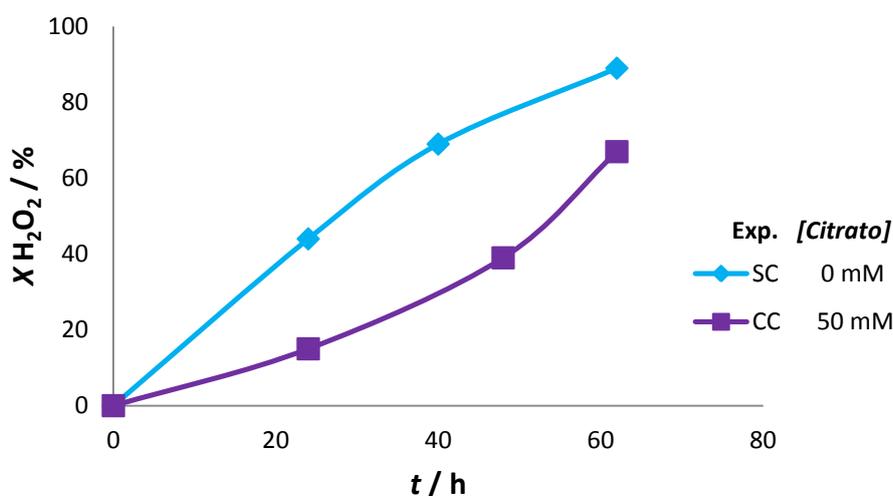


Figura 4.1- Evolução da concentração de peróxido de hidrogénio nas amostras dos ensaios prévios

(CC: com citrato; SC: sem citrato; V_L/W=2 mL·g⁻¹; [H₂O₂]₀ = 1000 mM; [Fe³⁺] = 5 mM, T= 25 °C)

Por último, foram feitos ensaios para comprovar que o metanol (MeOH) era o componente que parava a reação na fase aquosa. Desta forma realizaram-se dois ensaios, preparados da seguinte forma:

- Reação sem metanol:
 - 10 mL de fase aquosa (2000 mM H₂O₂, 50 mM Citrato, 20 mM Fe³⁺);
- Reação com metanol:
 - 10 mL de fase aquosa (2000 mM H₂O₂, 50 mM Citrato, 20 mM Fe³⁺, 6 mL de MeOH).

Observando os resultados expressos na Figura 4.2 torna-se evidente que não há consumo de peróxido de hidrogénio na reação com MeOH e por isso a sua conversão mantém-se nos 0%, já na reação sem metanol o peróxido de hidrogénio é totalmente consumido ao cabo de 120 horas.

Estes resultados estão de acordo com a bibliografia (Ko et al., 2012).

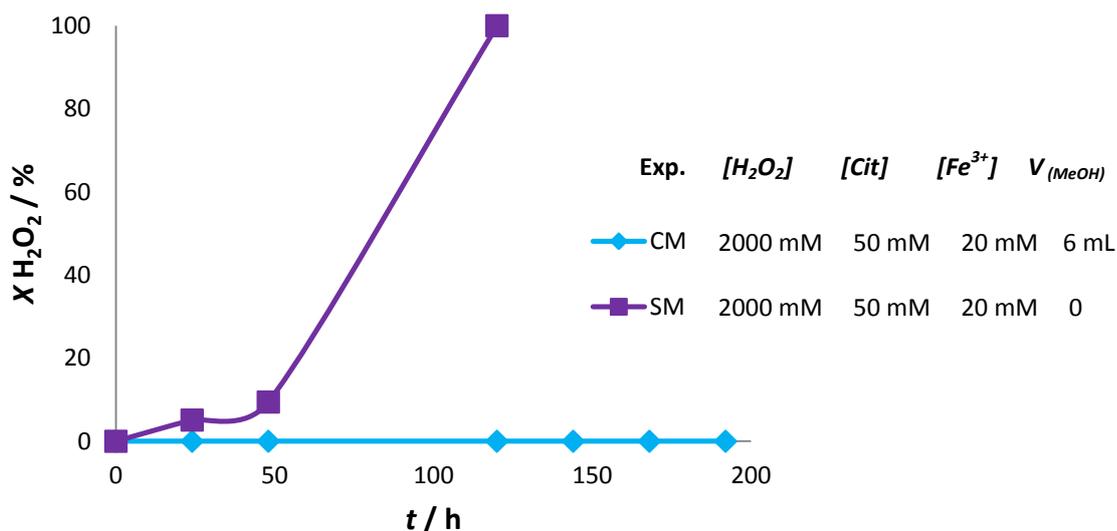


Figura 4.2- Evolução das reações com e sem metanol

(CM: com metanol; SM: sem metanol; T= 25 °C)

Conclui-se, assim, que o metanol é um sequestrador de radicais e por isso atrasa a reação. A fase aquosa das reações em estudo será sempre parada com 15 mL de MeOH (1:1,5 v).

4.2.2. Consumo Improdutivo de H₂O₂

Como foi mencionado no *Capítulo 3.2.3*, parte do peróxido de hidrogénio reage com a matéria orgânica existente no solo, fazendo com que o seu consumo seja considerado improdutivo.

Para estudar esse consumo improdutivo, prepararam-se amostras com diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio para se poder observar a evolução do mesmo ao longo do tempo. As experiências estão numeradas por “CI_x” e “CI Fe_x” em que *x* é o número da experiência.

A preparação das amostras está representada na Tabela 4.3:

Tabela 4.3- Preparação das amostras

Experiência	[H ₂ O ₂] / mM	[Fe ³⁺] / mM
CI ₁	200	-
CI ₂	1000	-
CI ₃	2000	-
CI ₄	4000	-
CI Fe ₁	1000	5
CI Fe ₂	1000	20

(CI: consumo improdutivo; CI Fe: consumo improdutivo com ferro; V_L/W= 2 mL·g⁻¹; T=25 °C)

Observando a Figura 4.3, pode-se concluir que ao aumentar a concentração de oxidante a conversão de H₂O₂ é menor. A quantidade total consumida de oxidante é maior ao aumentar a concentração deste. No início do tratamento ocorre uma reação rápida entre o peróxido de hidrogénio e a matéria oxidável do solo, dando origem a um solo oxidado. Uma vez oxidada esta matéria do solo, o peróxido de hidrogénio descompõe-se numa reação lenta catalisada pelos metais do solo. Desta forma, e tendo em consideração que a quantidade de peróxido de hidrogénio é sempre a mesma a ser consumida pela matéria oxidável inicial do solo, a quantidade restante de oxidante dará continuação ao processo Fenton. Por este motivo, a conversão de peróxido de hidrogénio é mais rápida em menores concentrações. Também se observa, que as amostras com concentrações de 2000 e 4000 mM têm o mesmo tipo de comportamento ao longo do tempo.

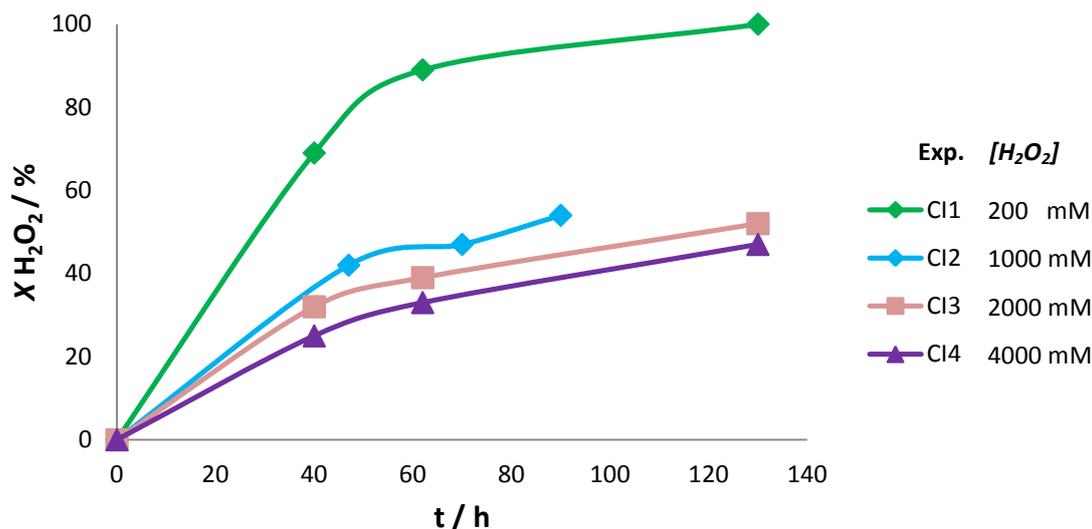


Figura 4.3- Consumo Improdutivo para as diferentes concentrações de H_2O_2

(CI: consumo improdutivo; $V_L/W=2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; $T= 25^\circ\text{C}$)

Analisando a Figura 4.4, observa-se que o peróxido de hidrogénio é mais rapidamente consumido com a adição de um catalisador. Quanto maior a concentração de ferro mais rápido ocorre esse consumo, pois o pH da reação acidifica com a adição de ferro, favorecendo desta forma o processo Fenton. Devido a que nos ensaios desta figura não há citrato presente em solução, o pH baixa a valores ácidos, pelo que a conversão de peróxido de hidrogénio será rápida.

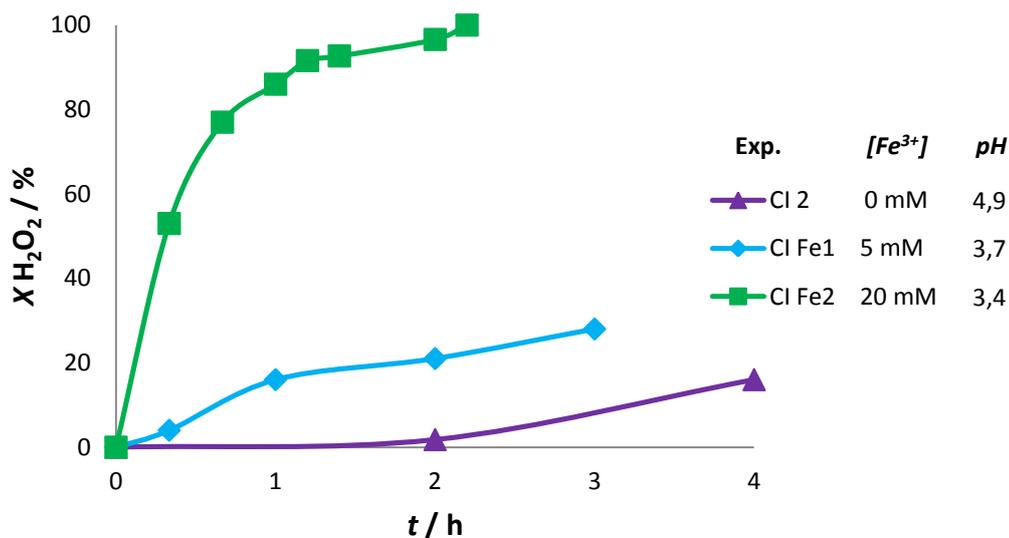


Figura 4.4- Consumo improdutivo de H_2O_2 para diferentes concentrações de ferro

(CI: consumo improdutivo; CI Fe: consumo improdutivo com ferro; $[H_2O_2] = 1000 \text{ mM}$; $V_L/W=2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; $T=25^\circ\text{C}$)

4.2.3. Influência do contaminante, oxidante e catalisador

Tendo em conta a preparação das amostras (Tabela 4.4) foram feitas análises à evolução das concentrações de diesel, peróxido de hidrogénio, citrato e ferro. As experiências estão numeradas por “ FD_x ” em que x é o número da experiência.

Tabela 4.4- Preparação das amostras FD

Experiência	Solo / g	$[Fe^{3+}]$ / mM	$[Citrato]$ / mM	$[Diesel]$ / ppm	$[H_2O_2]$ / mM
FD ₁	5,0	20	50	1000	200
FD ₂	5,0	20	50	1000	400
FD ₃	5,0	20	50	10000	2000
FD ₄	5,0	5	50	10000	2000

(FD: Fenton diesel; $V_L/W= 2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; $T= 25^\circ\text{C}$)

Através das amostras FD₁ e FD₂ será analisada a influência de diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio e com a FD₃ e FD₄ analisa-se a influência de diferentes concentrações de ferro.

Observando a Figura 4.5 verifica-se que os valores obtidos de conversão de diesel são bastante similares. Este aumento da concentração de H₂O₂ não se mostra significativo na degradação de diesel. O citrato não oxidado mantém o ferro em solução, diminuindo o consumo improdutivo de oxidante.

Na Figura 4.6, com o aumento da concentração de ferro a degradação do diesel aumenta para o mesmo tempo e para a mesma dosagem de peróxido de hidrogénio. Estes resultados obtidos estão de acordo com a literatura (Villa, R., 2010). O ferro em FD₄ precipitou pois já não se encontra na presença do agente quelante que o mantém estável em solução. Ao contrário do que se obteve na Figura 4.4 a conversão de H₂O₂ é maior para a menor concentração de Fe³⁺ pois as amostras da Figura 4.4 têm pH mais ácido do que as da Figura 4.6 (o que favorece a conversão de H₂O₂ como citado previamente). Igualmente, as amostras da Figura 4.4 não contêm nem diesel nem citrato.

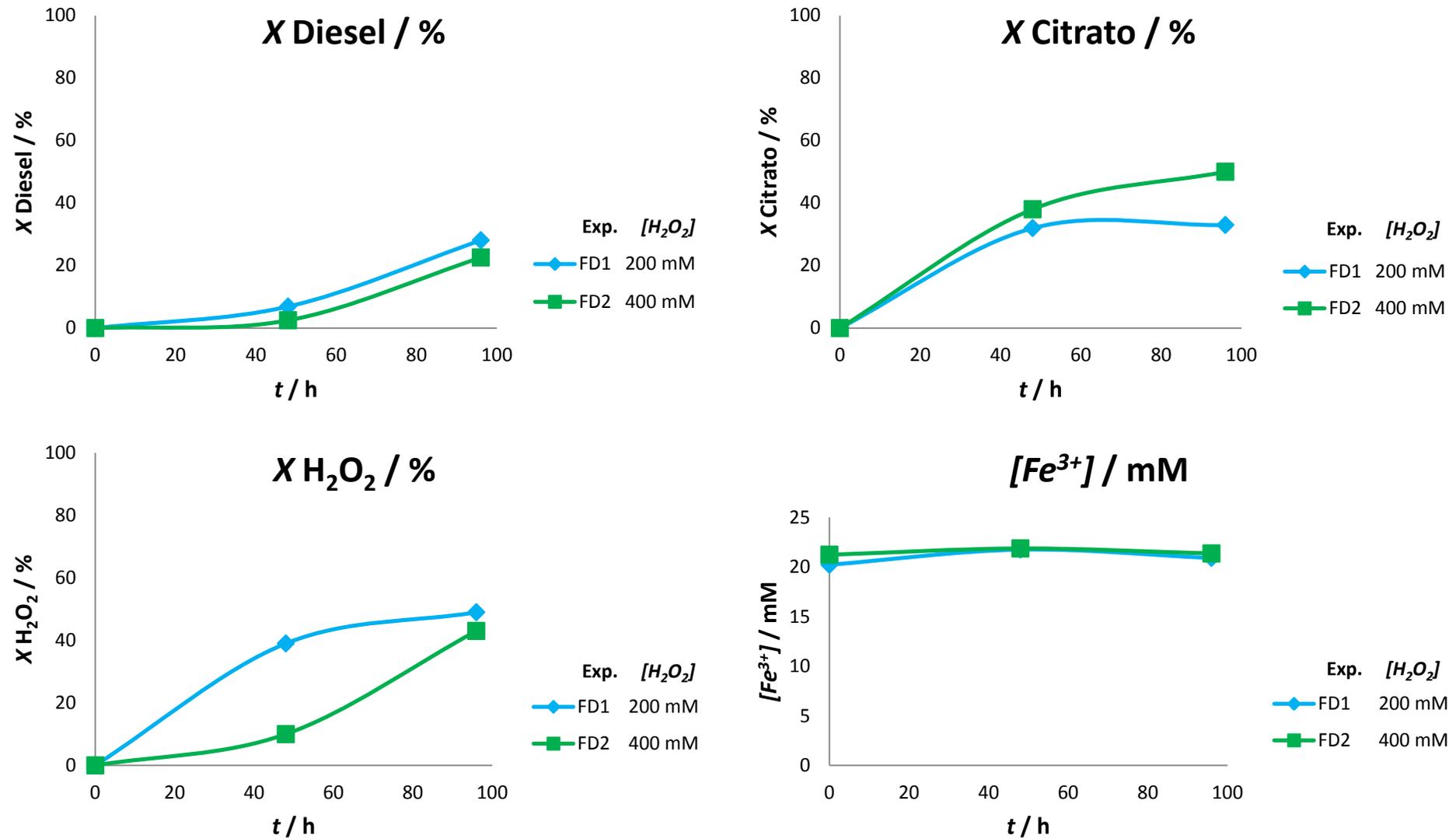


Figura 4.5- Resultados obtidos para as amostras FD₁ e FD₂

(FD: Fenton diesel; [Citrato] = 50 mM; [Fe³⁺] = 20 mM; [Diesel] = 1000 ppm; V_L/W = 2 mL·g⁻¹; T = 25 °C; pH = 4,51)

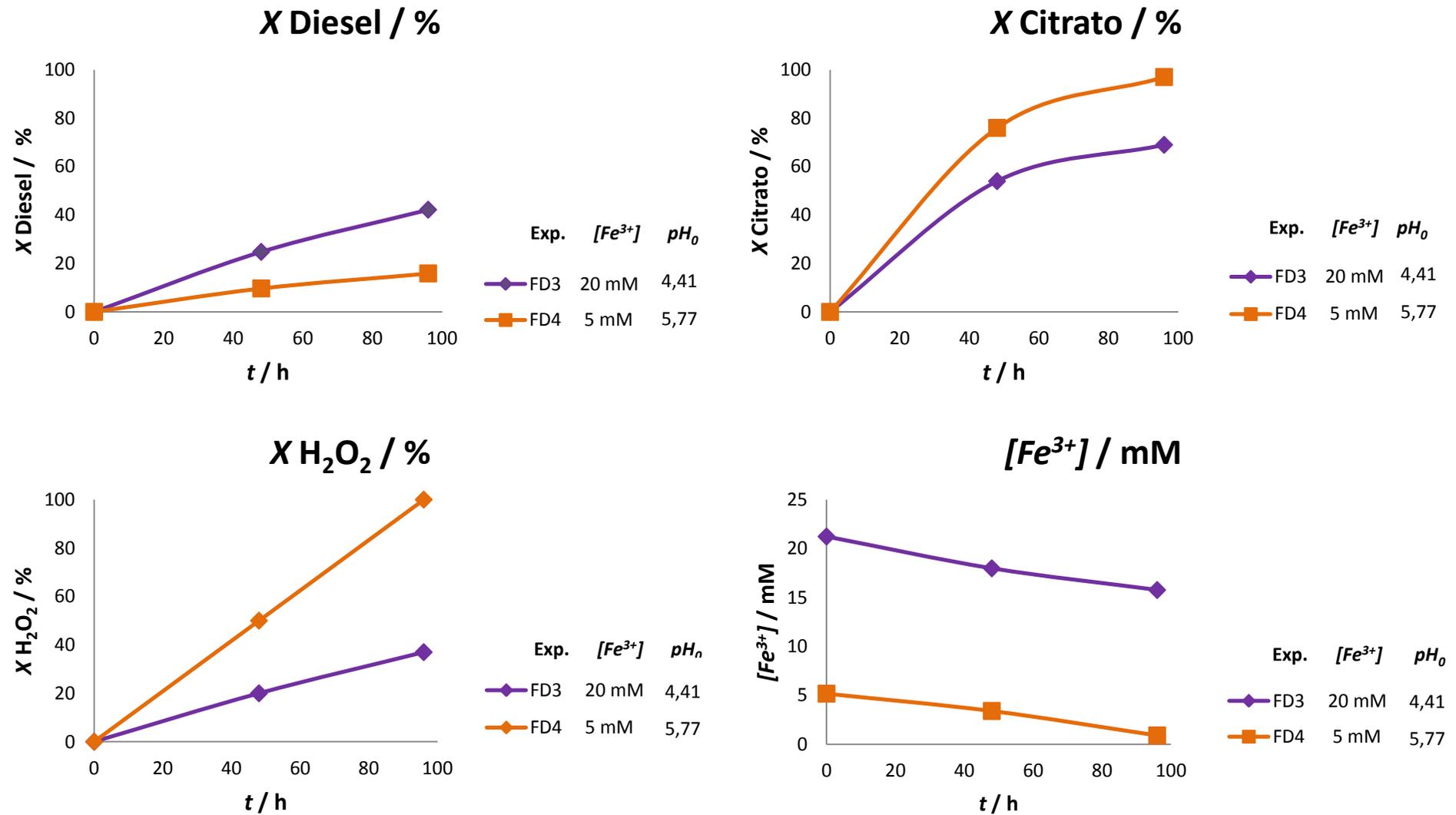


Figura 4.6-Resultados obtidos para FD₃ e FD₄

(FD: Fenton diesel; [Citrato] = 50 mM; [H₂O₂] = 2000 mM; [Diesel] = 10000 ppm; V_L/W = 2 mL·g⁻¹; T = 25 °C)

A Figura 4.7 representa o Fingerprint do diesel utilizado na realização deste estudo.

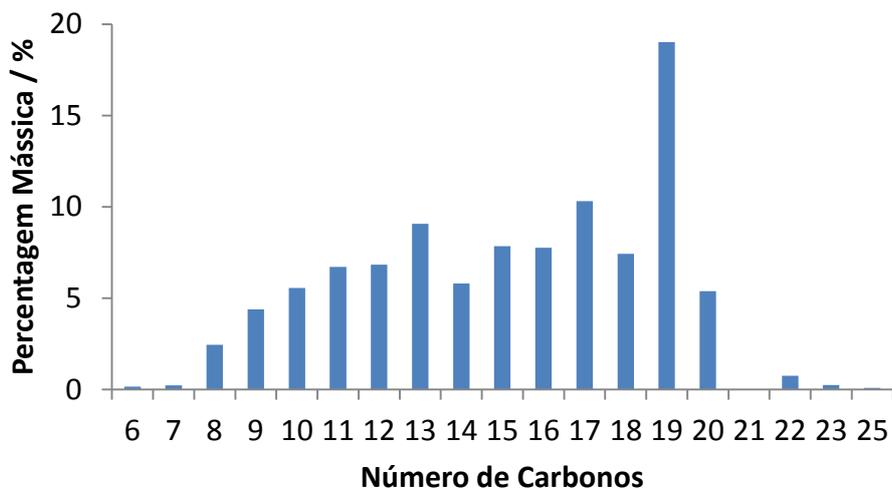


Figura 4.7- Fingerprint do Diesel Comercial

Através do tempo de retenção dos compostos e da respetiva conversão, verificou-se que os compostos que mais baixam são: o metil ester ácido octadecadienoico, o docosano e o tricosano (Tabela 4.5). É possível observar a diferença entre um cromatograma de uma amostra de solo contaminado com diesel antes e após a adição de Fenton na Figura 4.8. Os restantes cromatogramas encontram-se no Anexo VI.

Tabela 4.5- Tempos de Retenção e Conversão dos Compostos do Diesel da amostra FD₃ 96h

<i>tr</i> / min	X composto / %	Nome do Composto
8,25	40,74	Dodecano
9,39	41,14	Tridecano
10,49	40,98	Tetradecano
11,52	38,50	Pentadecano
12,51	48,84	Hexadecano
13,44	38,17	Heptadecano
14,33	35,88	Octadecano
15,18	49,27	Nonadecano
15,41	18,58	Metil ester ácido pentadecanoico
15,99	34,73	Eicosano
16,81	52,52	Metil ester ácido octadecadienoico
17,53	52,60	Docosano
18,39	56,91	Tricosano

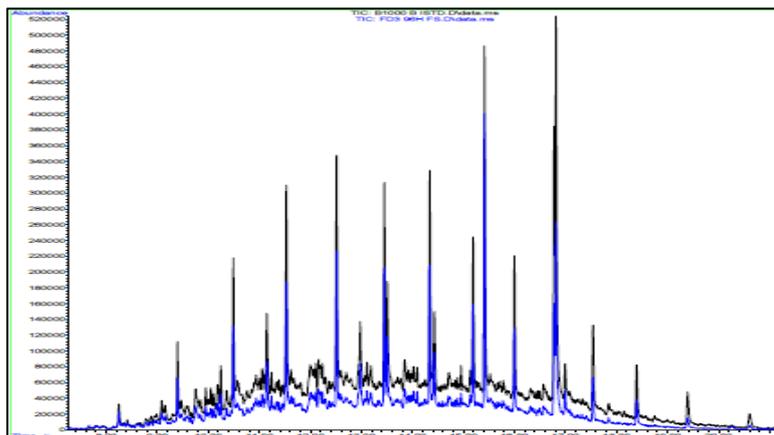


Figura 4.8-Cromatograma do diesel antes (preto) e após (azul) adição de Fenton 96h

Do ensaio de ecotoxicidade na fase aquosa resultante após aplicar o processo Fenton, obtiveram-se os seguintes resultados (Tabela 4.6):

Tabela 4.6- Valores experimentais do ensaio de ecotoxicidade

Ensaio	IC ₅₀ / %	UT
BFD ₃	1,07	93,88
FD ₃	7,61	13,14
BFD ₄	1,20	83,20
FD ₄	2,72	36,70

(BFD: branco das reações (água saturada em diesel), FD: Fenton-diesel; [Diesel] = 10000 ppm, [H₂O₂] = 2000 mM, [Fe³⁺]_{FD3} = 20 mM, [Fe³⁺]_{FD4} = 5 mM, [Citrato] = 50 mM, V_L/W = 2 mL·g⁻¹, T=25 °C)

Os brancos das reações não contêm peróxido de hidrogénio e correspondem a uma fase aquosa saturada em diesel. Como o valor da toxicidade diminui nas reações após aplicação do processo Fenton, conclui-se que o processo Fenton diminui a toxicidade do contaminante na fase aquosa. O IC₅₀ encontrado em literatura para o contaminante diesel em fase aquosa é de 2,3 % (UT= 43,48), num ensaio realizado em algas (Pereira et al., 2012). Desta forma, é possível dizer que as amostras FD₃ e FD₄ não são tóxicas, ou pelo menos, que os compostos que permanecem na fase aquosa são menos tóxicos que os iniciais.

Através da Figura 4.9 é possível analisar a influência do diesel. A semelhança na conversão de peróxido de hidrogénio em ambas as amostras é explicada pela pouca solubilidade do diesel. Existe pouca conversão do citrato, assim, a concentração de ferro mantém-se relativamente constante. O comportamento da evolução das concentrações de peróxido de hidrogénio, citrato e ferro (III), nas amostras com e sem contaminante, é similar.

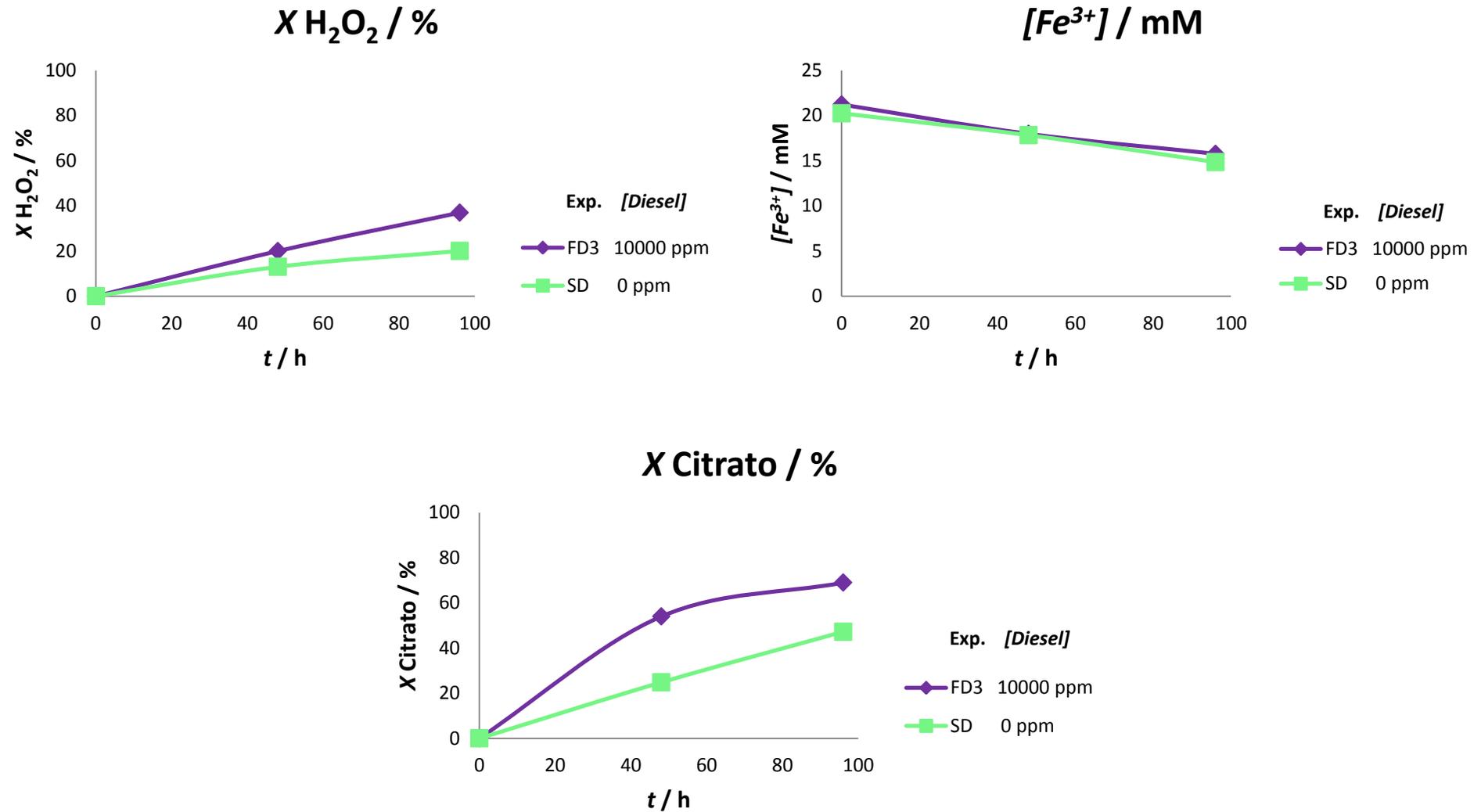


Figura 4.9- Resultados obtidos para as amostras com e sem contaminante

(FD: Fenton diesel; SD : Sem diesel; $[Citrato] = 50 \text{ mM}$; $[H_2O_2] = 2000 \text{ mM}$; $[Fe^{3+}] = 20 \text{ mM}$; $V_L/W = 2 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$)

5. Conclusões

A realização deste trabalho teve como principal objetivo a remediação de um solo contaminado com uma fase líquida não aquosa, o diesel, através de oxidação química in situ, usando peróxido de hidrogénio como agente oxidante, ferro (III) como catalisador e, ainda, citrato de sódio tribásico dihidratado como agente quelante (estabilizador).

As principais conclusões deste estudo são abaixo citadas.

Após os ensaios prévios realizados, concluiu-se que o melhor método de análise das amostras seria o que exclui os ultrassons do procedimento, pois obtém-se valores similares nas conversões de etilbenzeno e peróxido de hidrogénio, fazendo com que o processo seja menos moroso.

O metanol foi o composto escolhido para parar a reação na fase aquosa, tendo sido a sua eficácia demonstrada neste projeto.

A adição de um agente quelante no processo Fenton é uma vantagem pois obtém-se uma menor conversão de peróxido de hidrogénio e mantém-se o pH neutro. Assim, o oxidante pode ficar mais tempo no sistema em suspensão e, como consequência, uma maior quantidade de compostos orgânicos podem ser degradados. O agente quelante também é necessário para manter o catalisador, ferro (III), em solução.

Com o tempo de reação aumentado ou com dosagens de oxidante mais elevadas, foram encontrados níveis de remoção de hidrocarbonetos totais do petróleo mais elevados.

Na fase aquosa encontraram-se apenas ácidos gordos de cadeia curta (oxálico, maleico) como intermediários orgânicos de oxidação, desta forma através deste processo de remediação as águas também estão livres de contaminação, isto é, remediando o solo não se está passar nenhum contaminante para as águas.

O ensaio de ecotoxicidade, realizado por Microtox, demonstrou que a toxicidade do contaminante na fase aquosa diminui com o processo Fenton. O limite do valor de toxicidade das amostras após tratamento é inferior ao limite teórico. Conclui-se, assim, que o processo Fenton na eliminação de diesel em solos, não é um processo tóxico.

A partir dos resultados obtidos pode concluir-se que o processo Fenton pode ser aplicado com sucesso na recuperação de solos contaminados com diesel, sendo os hidrocarbonetos totais do petróleo iniciais mineralizados ou oxidados em compostos orgânicos não tóxicos.

6. Avaliação do Trabalho Realizado

6.1. Objetivos Realizados

Os principais objetivos deste trabalho foram os seguintes:

- Oxidação de uma fase líquida não aquosa em solos através do processo Fenton;
- Determinação dos hidrocarbonetos totais do petróleo e as alterações na composição orgânica do NAPL com o progresso da reação;
- Modelagem cinética das reações em solução aquosa e solo, incluindo as seguintes variáveis: concentração de diesel, oxidante, ferro e agente quelante;
- Otimização das condições a fim de obter NAPL com máxima mineralização com a menor quantidade de cátions de oxidante e ferro.

Ao longo destes 5 meses estes objetivos foram atingidos, tendo sido este um trabalho realizado com sucesso.

6.2. Limitações e Trabalho Futuro

Uma das limitações deste projeto foi o facto do NAPL escolhido, o diesel, ser um contaminante pouco solúvel, dificultando a sua eliminação.

Para aumentar a eficiência do processo, deve-se recorrer ao uso em simultâneo de oxidante e surfactante. Desta forma a solubilidade do contaminante é aumentada favorecendo o seu contato com o agente oxidante.

Também se pode recorrer à combinação sucessiva *soil washing* e reagente Fenton, favorecendo, a eliminação e/ou a conversão do contaminante. O agente quelante deve ser empregue pois permite que o processo seja viável, já que o surfactante se pode recuperar ao não ser consumido e o peróxido de hidrogénio pode reagir mais tempo com o contaminante.

6.3. Apreciação final

O trabalho proposto foi realizado com sucesso, pois os objetivos propostos foram atingidos. Tendo sido realizado numa instituição estrangeira, exigiu maior compromisso, empenho e dedicação. Proporcionou ainda a aquisição de conhecimentos de alguns equipamentos e técnicas, tendo sido bastante positivo uma vez que contribuiu para uma maior realização profissional e pessoal.

Referências

- Baciocchi, R., Boni, R.M. Hydrogen Peroxide Lifetime as an Indicator of TCE-Fenton-Like oxidation in Soils. *Journal of Hazardous Materials*, **B107**, 97-102 (2004).
- Belay-Tedla, A., Labile Z.X., Recalcitrant and Microbial Carbon and Nitrogen Pools of a Tallgrass Prairie Soil in the US Great Plains Subjected to Experimental Warming and Clipping. *Soil Biology and Biochemistry*, **41 (1)**, 110-116 (2009).
- Bonilla, A. Actuaciones sobre suelos y aguas subterráneas contaminados. *Ingeniería Química*, **369**, 223-227 (2000).
- Conte, P., Agretto, A., Spaccini, R. and Piccolo, A. Soil Remediation: Humic Acids as Natural Surfactants in the Washing of Highly Contaminated Soils. *Environmental Pollution*, **135**, 515-522 (2005).
- Dojlido, J.R., Best, G.A. *Chemistry of Water and Water Pollution*. Ellis Horwood Series in Waste and Water Technology. London. (1993)
- EEA, *European Environment Agency*. Progress in Management of Contaminated Sites (2007).
- EPA, *Protection Agency, Office of Solid Waste*. Soxhlet Extraction. Test Methods For evaluating Solid Waste. *Environmental* (1996).
- EPA, *Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste*. Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation (1998).
- Ferguson, S.H., Woinarski, A.Z., Snape, I., Morris, C.E., Revill, A.T. A Field Trial of In Situ Chemical Oxidation to Remediate Long-Term Diesel Contaminated Antarctic Soil. *Cold Regions Science and Technology*, **40**, 47-60 (2004).
- ISO 11465. Soil Quality- Determination of Dry Matter and Water Content on a Mass Basis- Gravimetric Method (1993).
- Jennings, V., Rayner-Brandes, M.H., Bird, D.J. Assessing Chemical Toxicity with the Bioluminescent Photobacterium (*Vibrio Fischeri*): A Comparison of Three Commercial Systems. *Water Research*, **35**, 3448-3456 (2001).
- Kaiser, K., Palabrica, V. Photobacterium phosphoreum Toxicity Data Index. *Water Pollution Research Journal of Canada*, **26 (3)**, 361-431 (1991).
- Kong, S.H., Watts, R.J. and Choi, J.H. Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalysts Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, **37**, 1473-1482 (1998).

- Kueper, B.H., Wealthall, G.P., Smith, J.W.N., Leharne, S.A., Lerner, D.N. An Illustrated Handbook of DNAPL Transport and Fate in the Subsurface. Environmental Agency (2003).
- Liou, M.J., Lu, M.C., Chen, J.N. Oxidation of Explosives by Fenton and Photo-Fenton Processes. *Water Research*, **37**, 3172-3179 (2003).
- Millioli, U.S., Freire, D.D.C., Cammarota, M.C. Petroleum Oxidation using Fenton's Reagent over Beach Sand following a Spill. *Journal of Hazardous Materials*, **103**, 79-91 (2003).
- Monahan, A.T., Teel, A.L., Watts, R.J. Displacement of Five Metal Sorbed on Kaolinit During Treatment with Modified Fenton's Reagent. *Water Research*, **39**, 2955-2963 (2005).
- NEN 5754. Determination of Organic Matter Content in Soil as Loss-on-Ignition (1994).
- Newell, C.J., Bowers, R.L., Rifai, H.S. Impact of Non-Aqueous Phase Liquids on Groundwater Remediation. Summer National AIChE Meeting, Texas, USA, August 1994.
- NF, X 31-117 AFNOR. Soil Quality Determination of pH. AFNOR ed. Paris, France. (1994).
- Pereira, S.A., Araújo, V.Q., Reboucas, M.V., Vieira, F.S., Almeida, M.V., Chinalia, F.A., Nascimento, I.A. Toxicity of biodiesel, diesel and biodiesel/diesel blends: comparative sub-lethal effects of water-soluble fractions to microalgae species. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **88**, 234-238 (2012).
- Porta, J. *Introducción a la Edafología: Uso y Protección del Suelo*. Madrid: Ediciones Mundiprensa (2008).
- Ko, S., Crimi, M., Marvin, B.K., Holmes, V., Huling, S.G. Comparative Study on Oxidative Treatments of NAPL Containing Chlorinated Ethanes and Ethenes Using Hydrogen Peroxide and Persulfate in Soils. *Journal of Environmental Management*, **108**, 42-48 (2012).
- Saxe, J.K., Allem, H.E., Nicol, G.R. Fenton Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons after Surfactant-Enhanced Soil Washing. *Environmental Engineering Science*, **17** (4), 233-244 (2000).
- Souza, E.F., Peres, M.R., Moraes, S.B. Avaliação do Desempenho de Surfactantes para a Solubilização de Fases Líquidas Não Aquosas em Meio Aquoso. *Química Nova*, **33**, 532-538 (2010).
- Vicente F., Rosas, J.M., Santos, A., Romero, A. Improvement Soil Remediation by using Stabilizers and Chelating Agents in a Fenton-Like Process *Chemical Engineering Journal*, **172**, 689-697 (2011).

- Villa, R.D., Nogueira, R.F.P. Oxidation of p,p' DDT and p,p' DDE in Highly and Long-Term Contaminated Soils using Fenton Reaction in a Slurry System. *Science of The Total Environment*, **371**, 11-18 (2006).
- Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. Environmental Implications of Soil Remediation Using Fenton Process. *Chemosphere*, **71**, 43-50 (2008).
- Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. Diesel Degradation in Soil By Fenton Process. *Chemosphere*, **21**, 1088-1095 (2010).
- Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. Soil Remediation Using Coupled Process: Soil Washing with Surfactant Followed by Photo-Fenton Oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 770-775 (2010).
- Walkey, A. A Critical Examination of Rapid Method For Determining Organic Carbons in Soils. *Soil Science*, **63**, 251-254 (1974)
- Watts, R.J., Udell, M.D., Rauch, P.A. Treatment of Pentachlorophenol- Contaminated Soils Using Fenton's Reagent. *Hazard Waste Hazard Mater*, **7**, 335-345 (1990).
- Watts, R.J., Kong, S., Dippre, M., Barnes, W.T. Oxidation of Sorbed Hexachlorobenzene in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, **39**, 33-47 (1994).
- Watts, R.J. Evaluating of iron Catalysts for The Fenton-Like Remediation of Diesel Contaminated Soils. *Journal of Hazardous Materials*, **51**, 209-224 (1996).

Sites Consultados

- Decreto Presidencial. [Online][Cited: Abril 10, 2013]
http://www.gtarc.ao/attachments/article/382/Decreto_Presidencial_190_2012_de_24_d_e_Agosto_Regulamento_sobre_Gestao_de_Residuos.pdf
- Departamento de Ciência do Solo. [Online][Cited: Maio 20, 2013]
<http://www.dcs.ufla.br/Cerrados/Portugues/CGlossario.htm>
- The Linde Group. [Online][Cited: Maio 22, 2013]
http://hiq.linde-as.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/anal_emis
- Trabalhos Feitos. [Online][Cited: Maio 22, 2013]
<http://www.trabalhosfeitos.com/ensaios/Cromatografia-Gasosa-Acoplada-a-Espectrometria-De/160111.html>

Anexos

I. Contaminantes presentes no solo

Tabela I.1- Contaminantes presentes no solo

Categoria	Descrição	Compostos Típicos	Focos Contaminantes
Compostos Voláteis Não Halogenados	Grupo de compostos orgânicos presentes na gasolina, pintura e solvente.	Acetona, álcool, acetato de vinilo, ciclohexanona.	Indústrias químicas, farmacêuticas.
Compostos Voláteis Halogenados	Compostos com moléculas de halogéneos. O halogéneo dificulta a sua degradação natural e há que tratar o gás em caso de incineração.	Clorofórmio, TCE, PCE.	Fábricas de Pesticidas, pinturas e tintas.
Compostos Semivoláteis Não Halogenados	Características e comportamento semelhante aos voláteis.	Ftalatos, fenóis.	Indústrias químicas, farmacêuticas
Compostos Semivoláteis Halogenados	Comportamento similar ao dos voláteis halogenados.	PCBs, triclorobenzeno.	Fábricas de Pesticidas, pinturas e tintas.
Inorgânicos	O grupo mais importante é constituído pelos metais pesados, cuja característica principal é a impossibilidade da sua degradação.	Hg, Cr,Pb,Zn.	Produção de vidro, indústria gráfica.
Explosivos	Propulsores, explosivos e material pirotécnico. Associado a metais como o chumbo e o cobre.	TNT, nitroglicerina, TNB, DNB.	Instalações militares, campos de tiro.
Hidrocarbonetos Totais e combustíveis	Estão incluídos os hidrocarbonetos que constituem os combustíveis e o azeite. São compostos geralmente voláteis e semivoláteis não halogenados.	BTEX, compostos poliaromáticos.	Refinarias, indústria de tratamento de peles.
Fitossanitários	Inclui um amplo grupo de substâncias do tipo semivolátil e de muito diferente composição: halogenados, nitrogenados, ureias, etc.	DDT, MCP.	Emprego e produção de fitossanitários, indústria química.

II. Cromatograma típico da ciclohexanona 1000 ppm

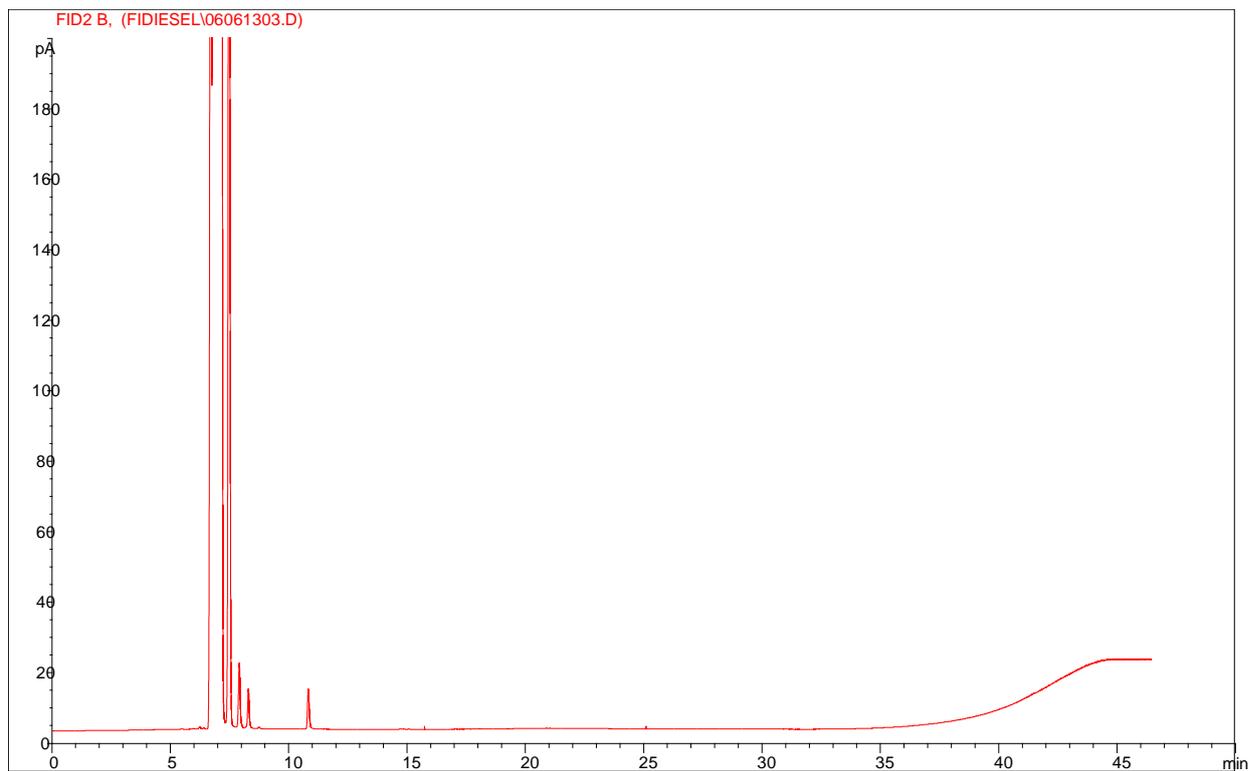


Figura II.1- Cromatograma Típico da Ciclohexanona 1000 ppm

III. Retas de Calibração para a Espetroscopia de Emissão Atômica

- Reta de Calibração para comprimento de onda de 259,940 nm

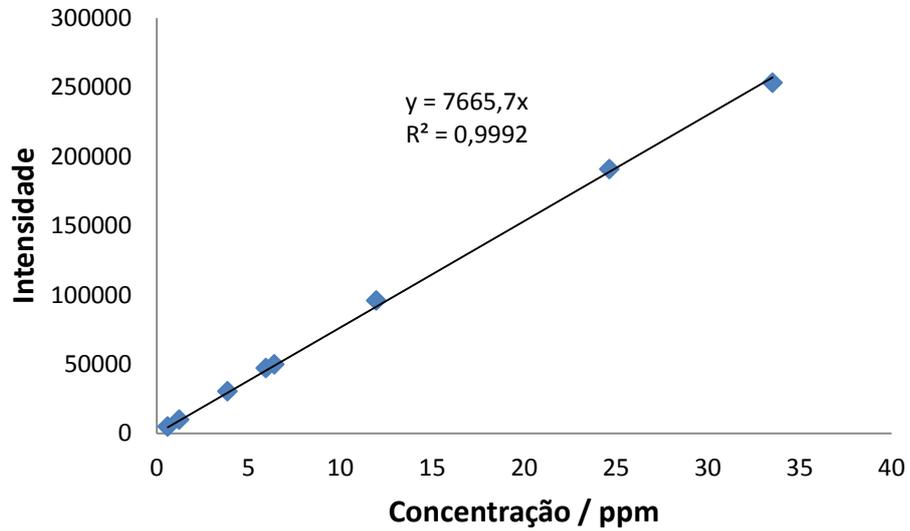


Figura III.1- Reta de Calibração do Fe a 259,940 nm

- Reta de Calibração para comprimento de onda de 373,486 nm

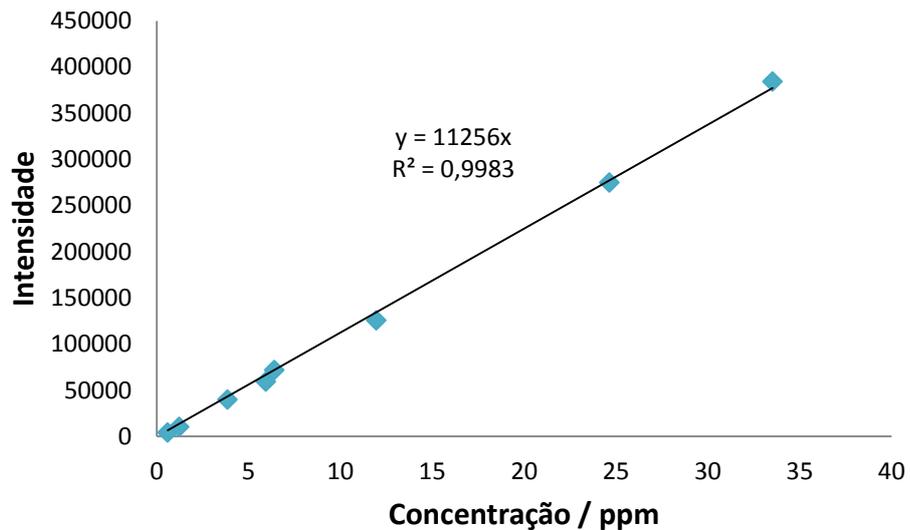


Figura III.2- Reta de Calibração do Fe a 373,486 nm

IV. Espectro e Cromatograma do Citrato em HPLC

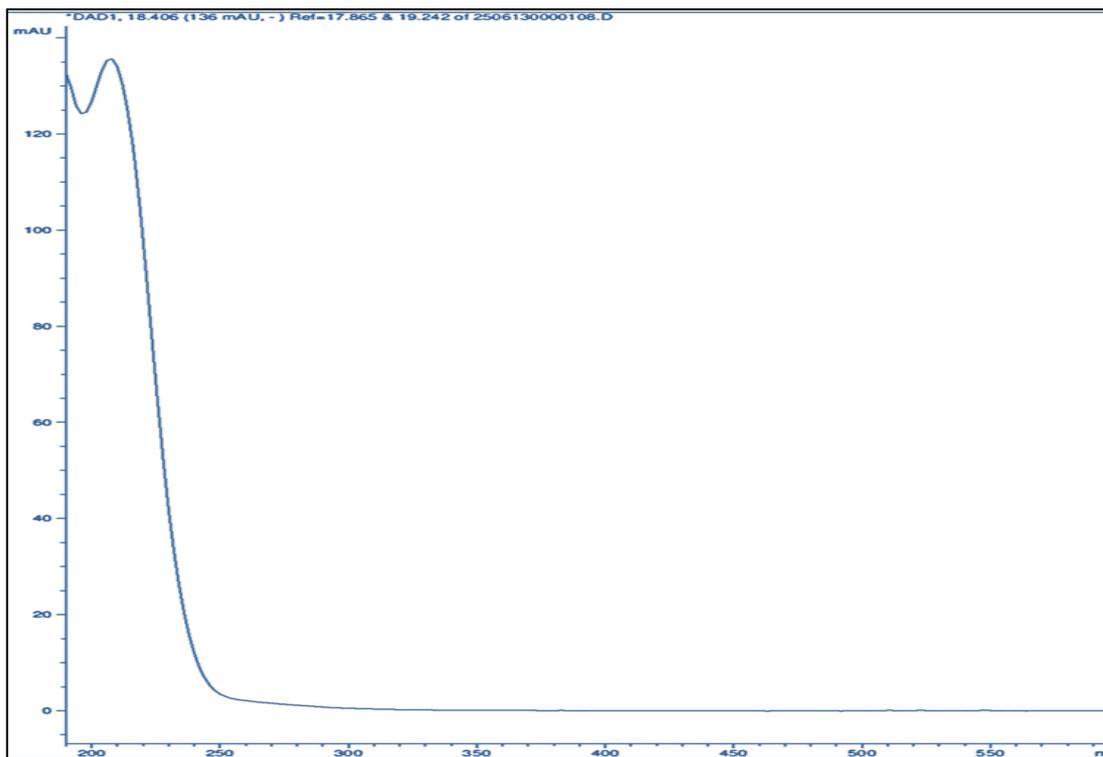


Figura IV.1- Espectro de uma amostra de citrato 50 mM

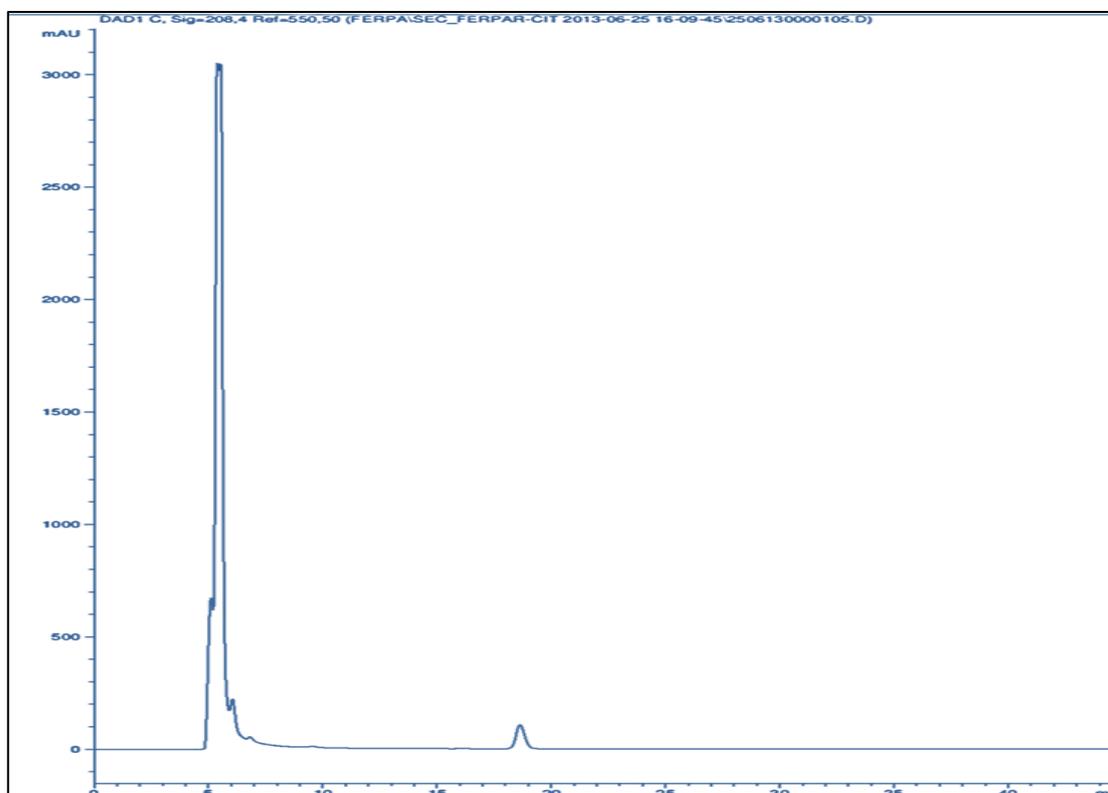


Figura IV.2- Cromatograma da amostra FD₃ em HPLC (pico de citrato aos 5 min)

V. Procedimento Experimental do Ensaio de Ecotoxicidade

- Reativar as bactérias liofilizadas mediante a sua hidratação; para isso utiliza-se 1 mL de solução reconstituente, obtendo assim uma suspensão celular concentrada pronta para ser utilizada. Esta suspensão celular mantém-se refrigerada numa cuvete do fotomultiplicador a 5°C;
- Preparam-se as amostras em 5 cuvetes do fotomultiplicador que se encontram alinhadas dentro das células à temperatura de 15°C. Adiciona-se 1 mL de solução diluente (NaCl a 2%) a cada uma das quatro primeiras cuvetes, na 5ª adiciona-se 2,5 mL de amostra e 0,25 mL de regulador osmótico (NaCl a 22%). Verte-se 1 mL da amostra da quinta cuvete para a quarta cuvete, agita-se com a micropipeta e adiciona-se de novo 1 mL à terceira cuvete e assim sucessivamente exceto na primeira cuvete. A amostra introduzida na quinta cuvete deve ter um pH entre 6 e 8 (ajusta-se com NaOH ou H₂SO₄ se necessário).
- Colocam-se outras cinco cuvetes numa fila paralela à fila das cuvetes das amostras a distintas diluições, a bactéria é preparada nestas soluções para a sua exposição na amostra. Adiciona-se 0,5 mL de solução diluente (NaCl 2%) e 10 µL da suspensão concentrada em bactérias mantida a 5°C, em cada cuvete, que se encontram nas células a 15°C. Mede-se o valor inicial da luminescência das 5 cuvetes e ajusta-se como 100% de luminescência.
- Adiciona-se 0,5 mL de amostra a cada uma das cuvetes da fila das amostras às cuvetes da fila das bactérias. As cinco cuvetes das que a amostra está em contato com o microrganismo têm, no final, uma percentagem de volume de amostra diferente: 0%, 5,625%, 11,25%, 22,5% e 45%.
- Mede-se a luminescência das bactérias, de cada uma das cuvetes aos 5 e aos 15 minutos de contato com a amostra expressando-a em percentagem em relação à das bactérias sem amostra. Dependendo da toxicidade da amostra a luminescência reduz-se em maior ou menor medida.
- Os valores da luminescência registada nos frascos com amostra processam-se, mediante um programa de computador, comparando com a luz do controle que não continha amostra (frasco com 0% de amostra). A diferença de luminescência atribui-se ao efeito da amostra sobre os microrganismos. O resultado apresenta-se em termos de IC₅₀, concentração da amostra com percentagem de diluição, que provoca uma inibição de 50%.

VI. Cromatogramas das amostras analisadas

- FD₁ 48H

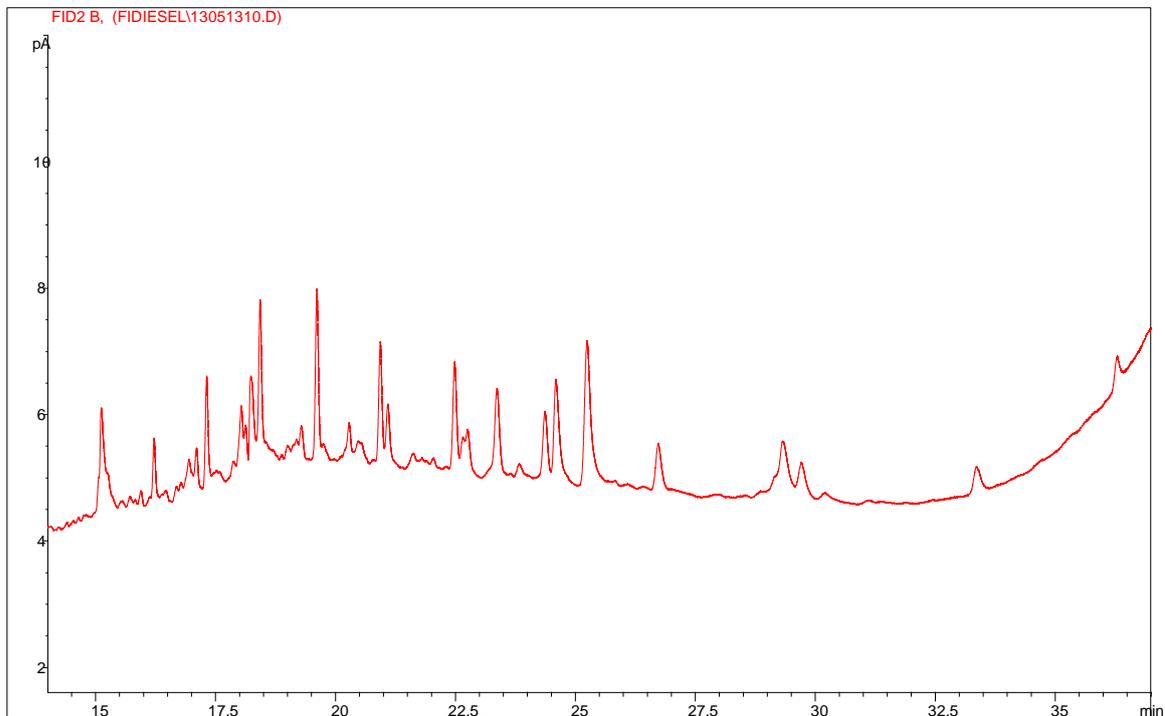


Figura VI.1- Cromatograma da Fase Solo de FD₁ 48H

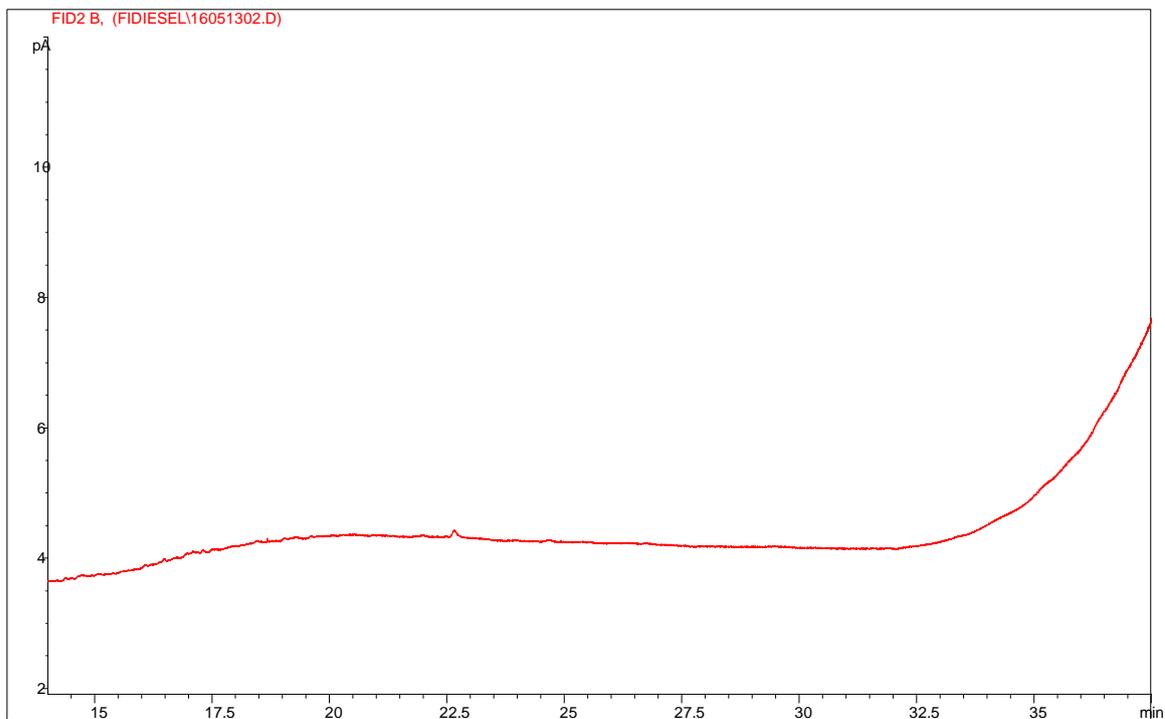


Figura VI.2- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₁ 48H

- FD₁ 96H

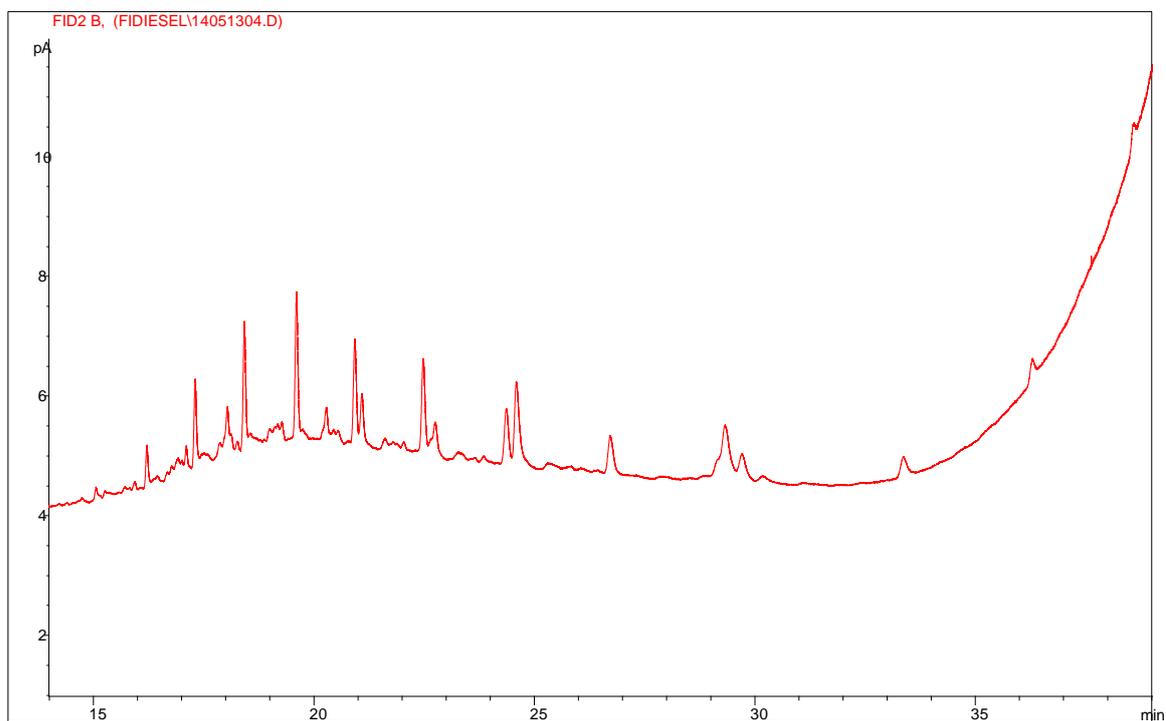


Figura VI.3- Cromatograma da Fase Solo de FD₁ 96H

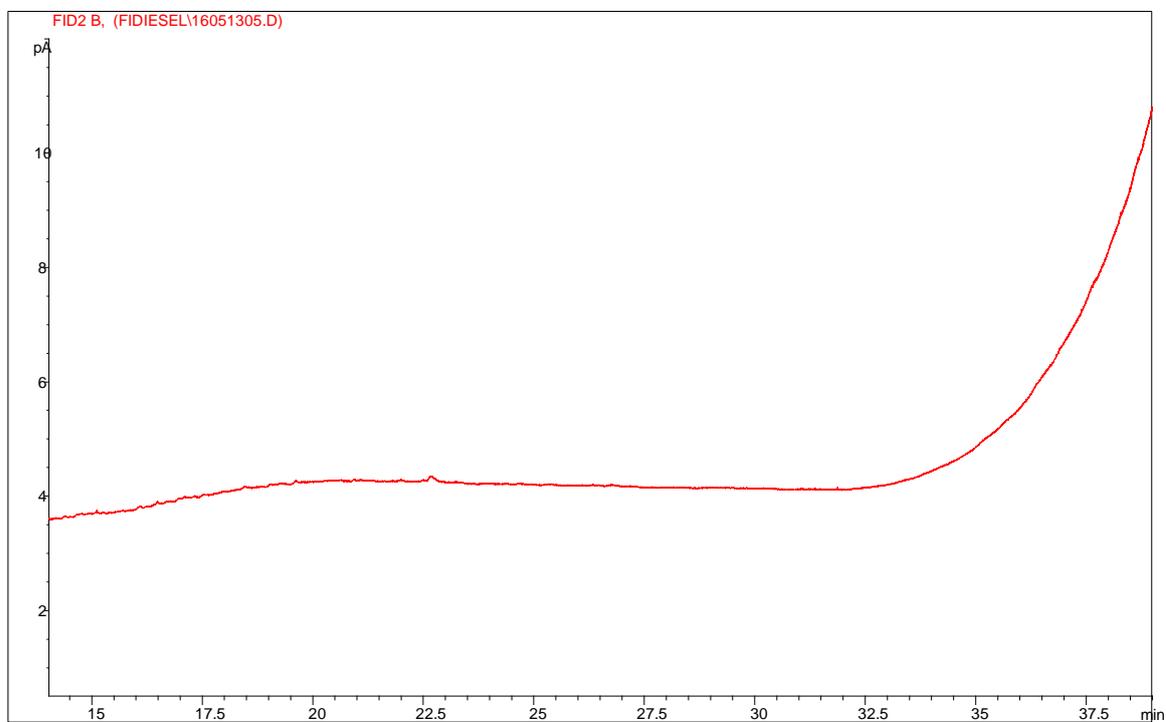


Figura VI.4- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₁ 96H

- FD₂ 48H

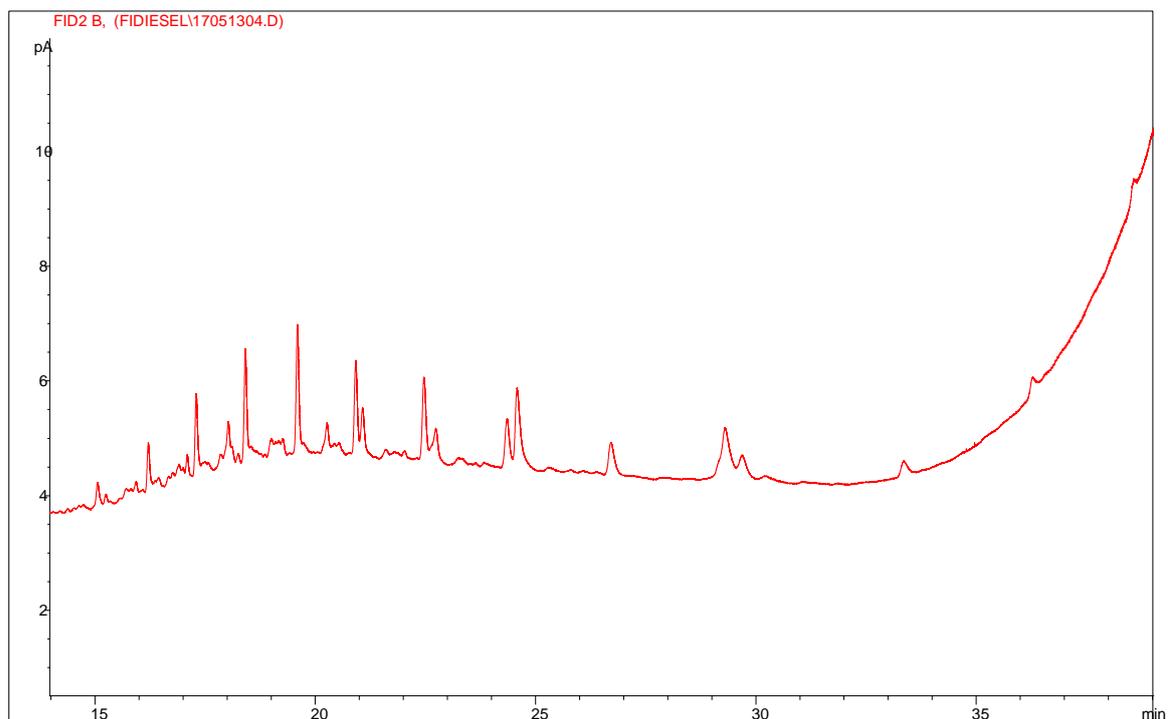


Figura VI.5- Cromatograma da Fase Solo de FD₂ 48H

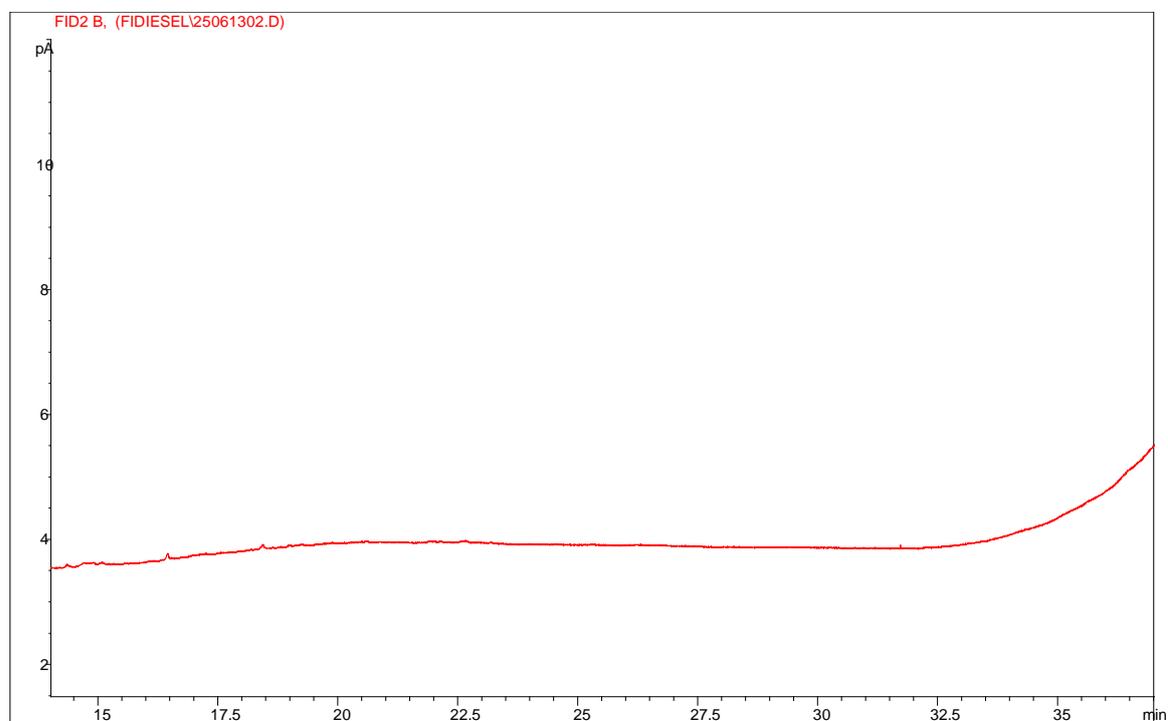


Figura VI.6-Cromatograma da Fase Orgânica de FD₂ 48H

- FD₂ 96H

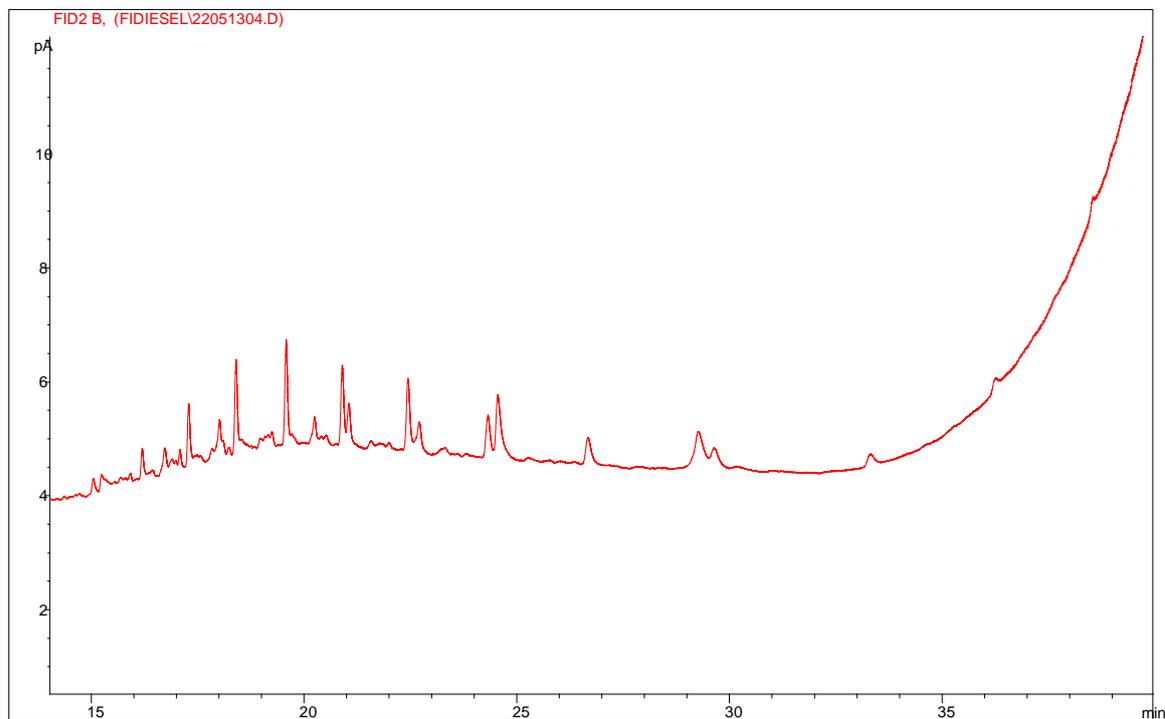


Figura VI.7- Cromatograma da Fase solo de FD₂ 96H

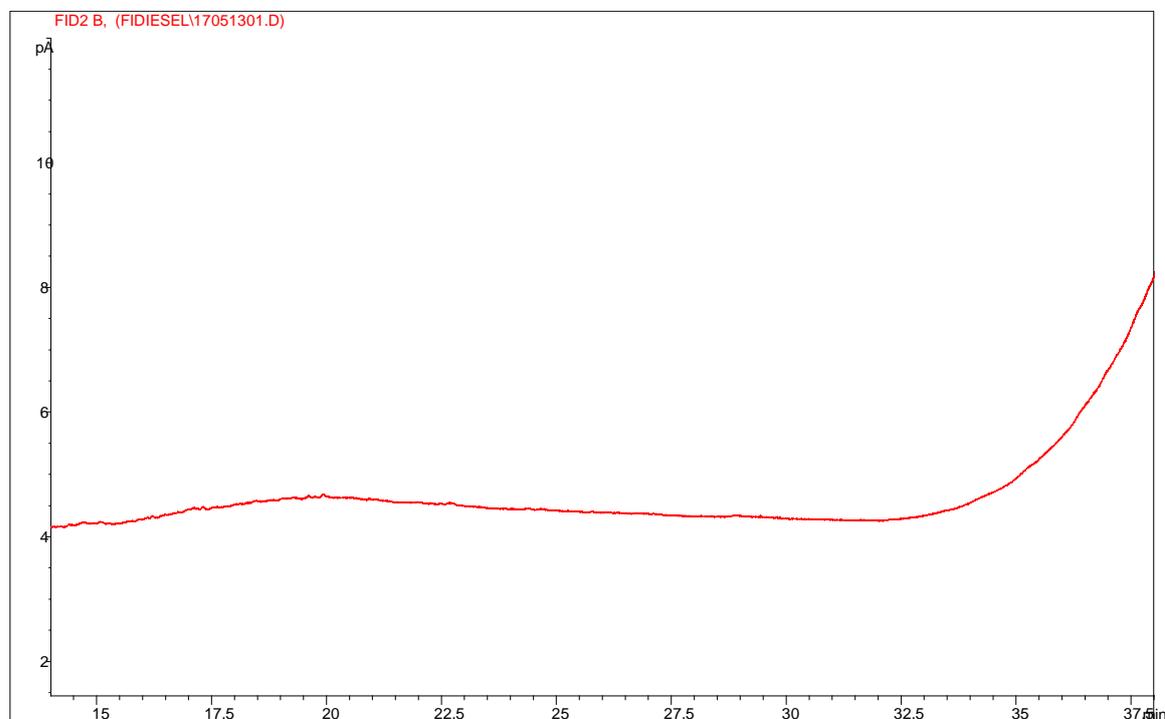


Figura VI.8- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₂ 96H

- FD₃ 48H

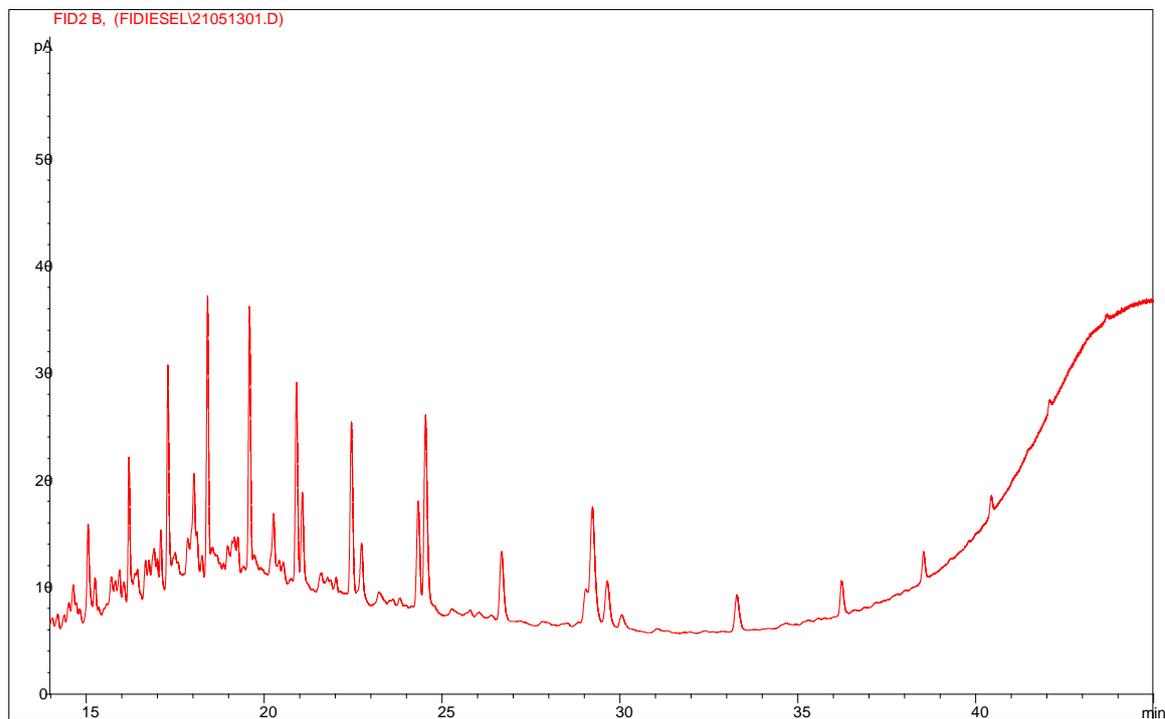


Figura VI.9- Cromatograma da Fase solo de FD₃ 48H

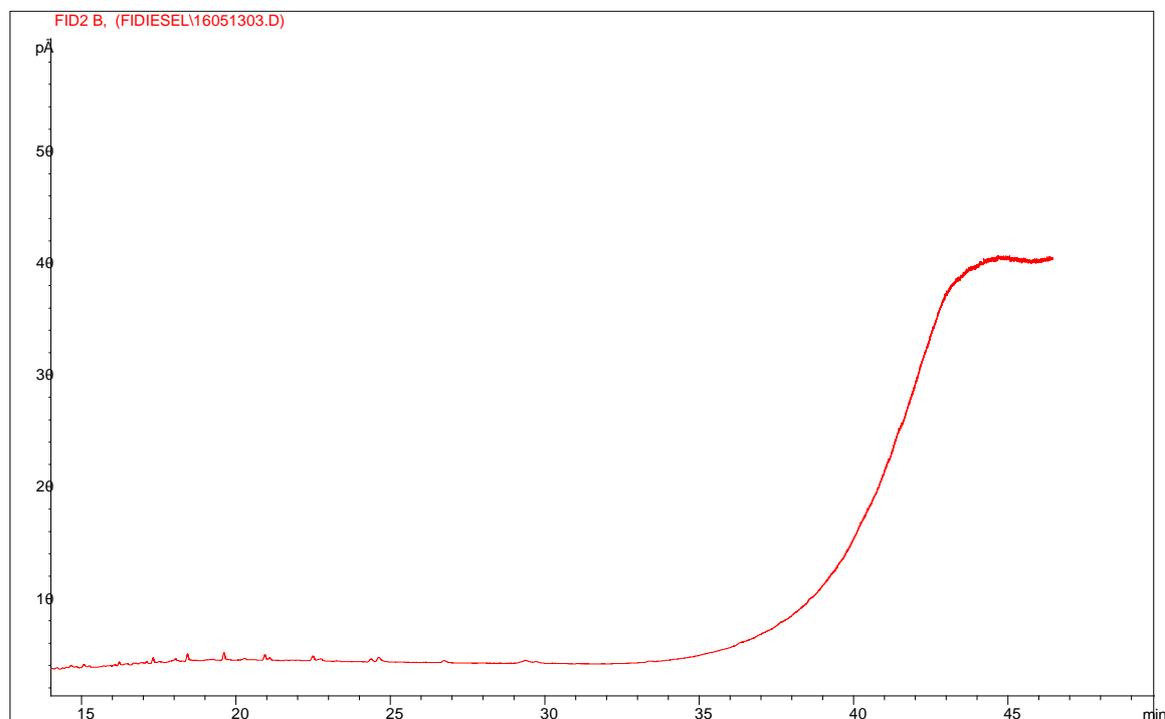


Figura VI.10- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₃ 48H

- FD₃ 96H

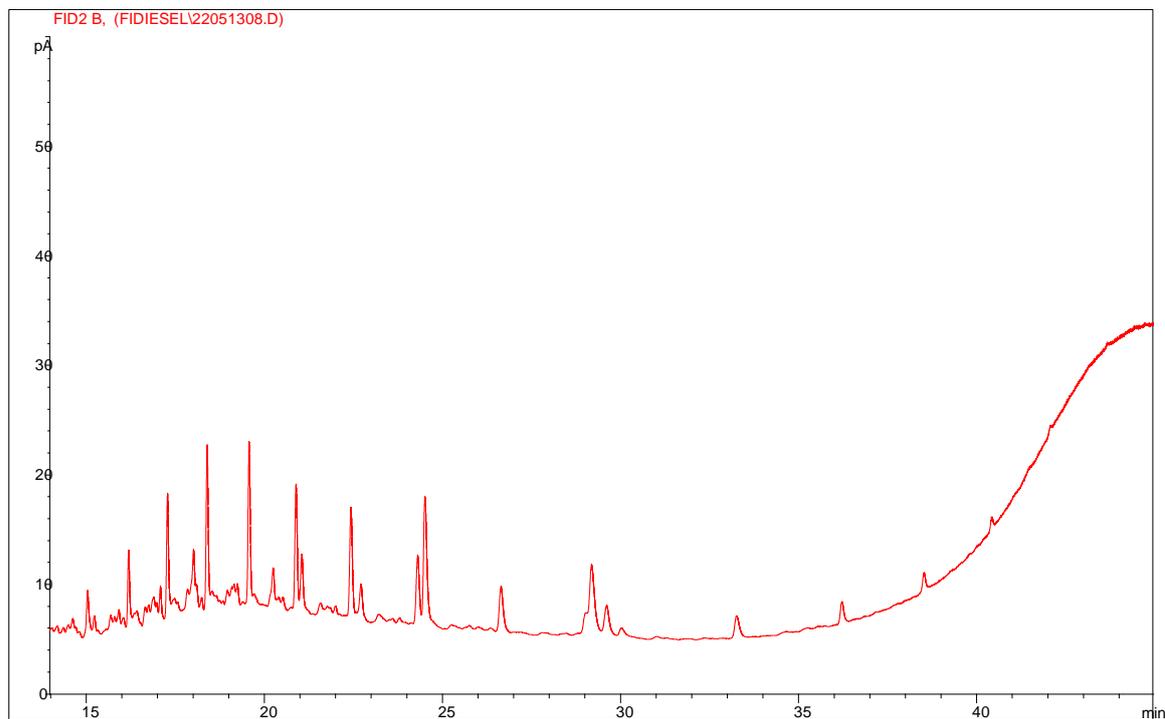


Figura VI.11- Cromatograma da Fase solo de FD₃ 96H

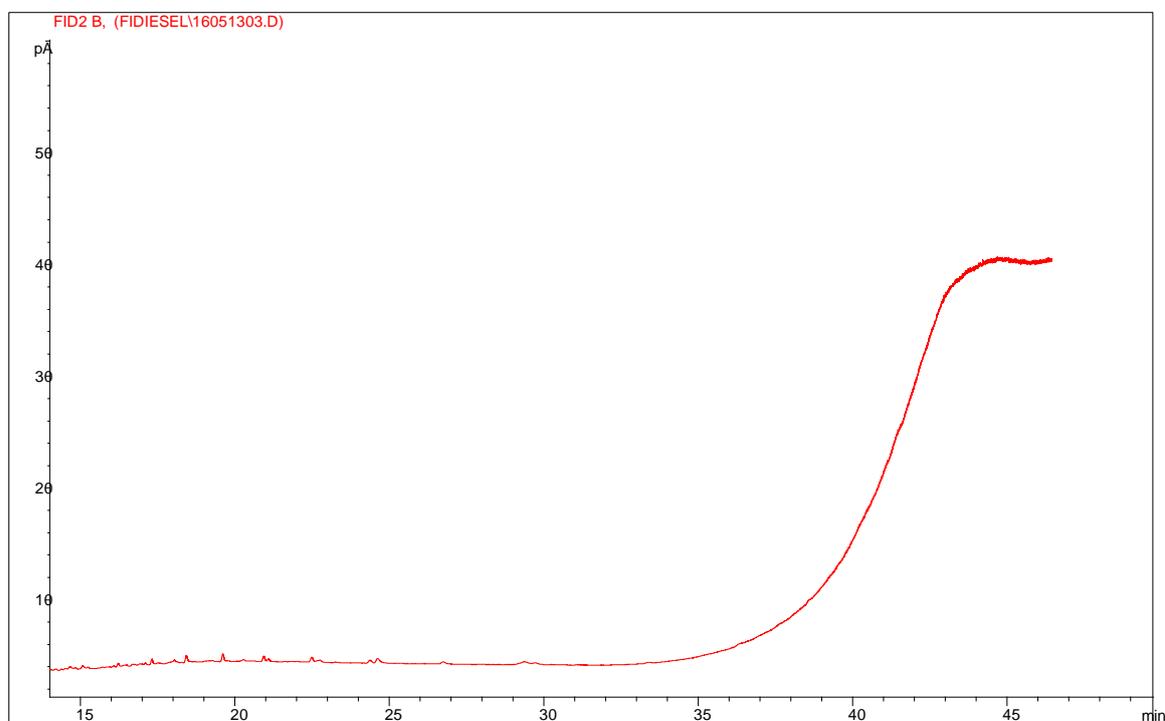


Figura VI.12- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₃ 96H

- FD₄ 48H

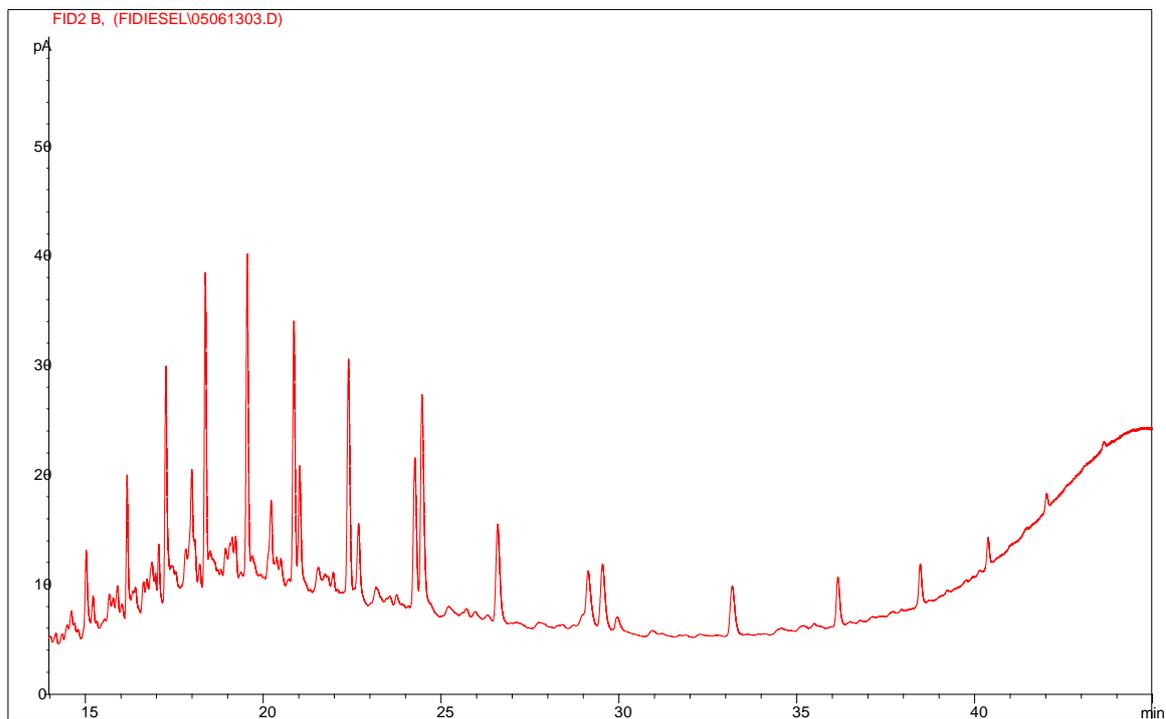


Figura VI.13- Cromatograma da Fase Solo de FD₄ 48H

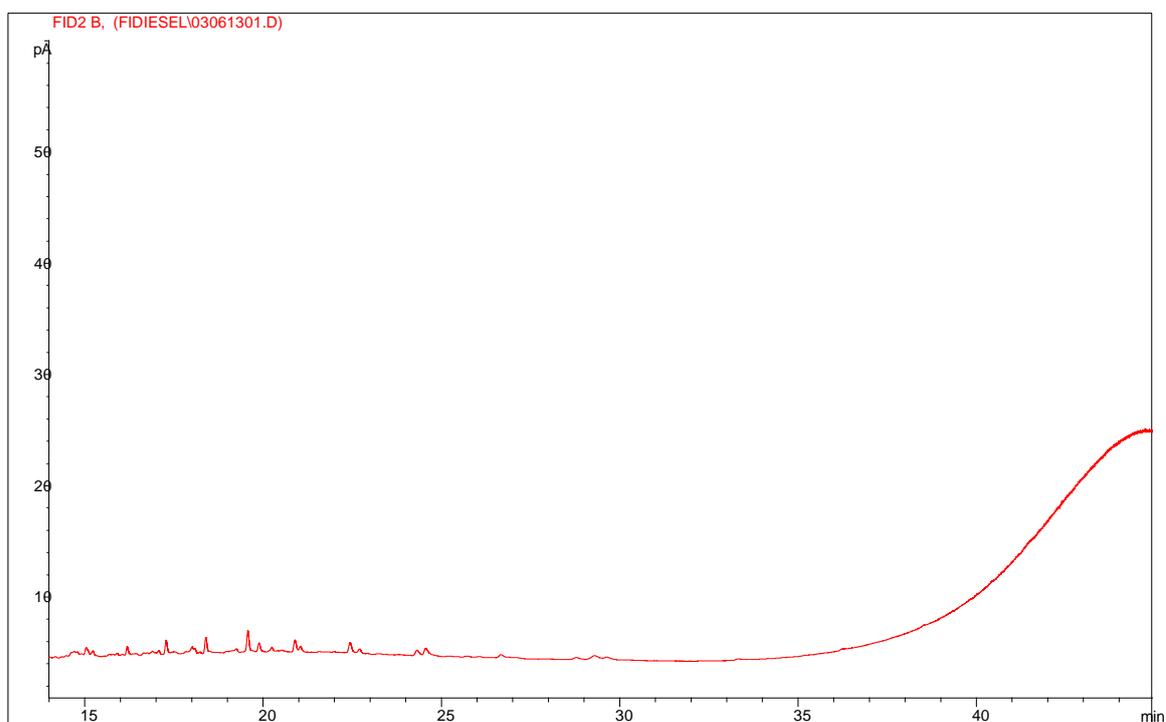


Figura VI.14- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₄ 48H

- FD₄ 96H

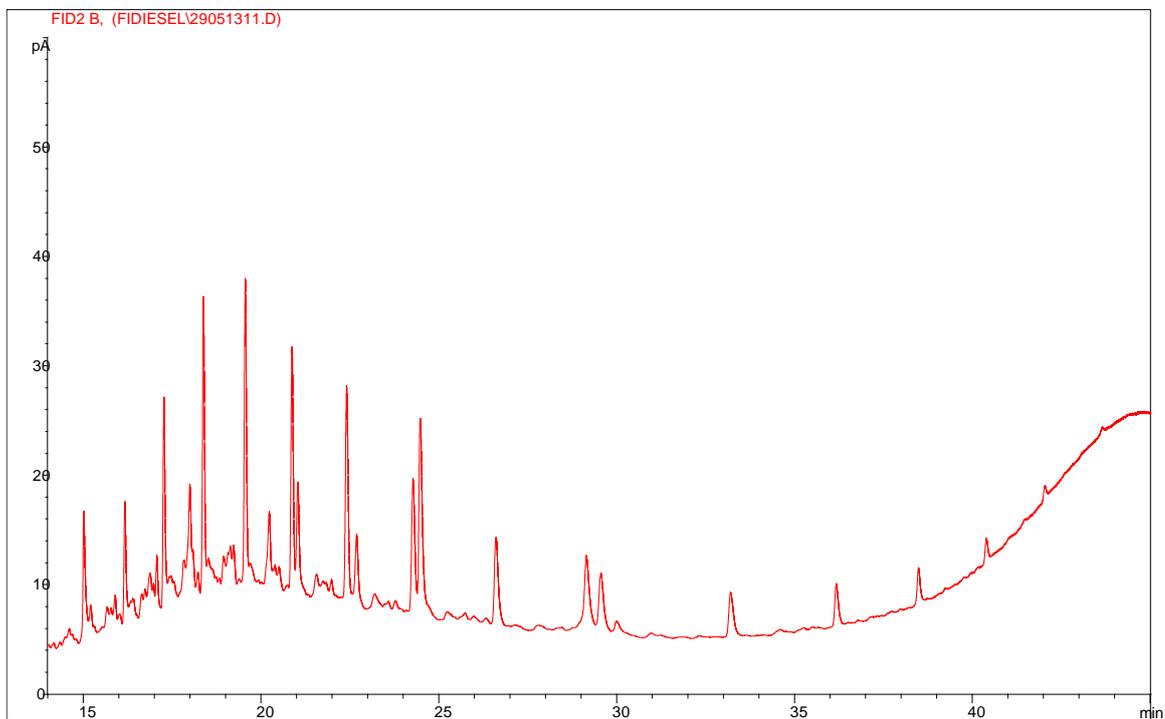


Figura VI.15- Cromatograma da Fase Solo de FD₄ 96H

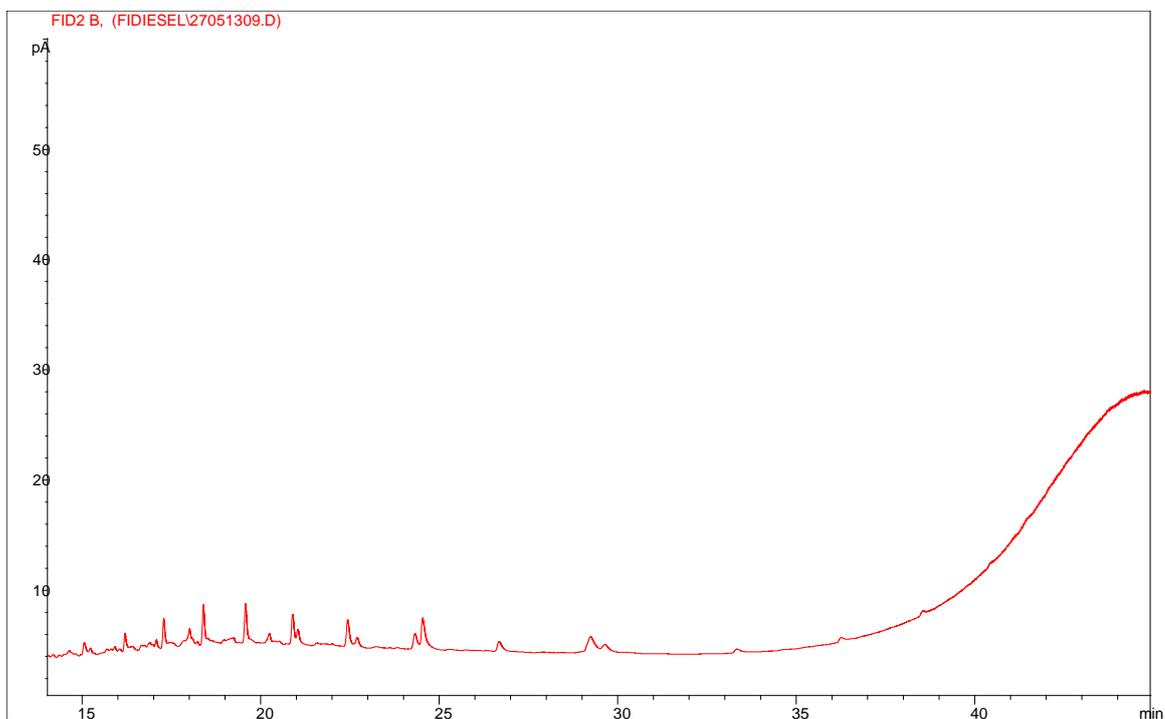


Figura VI.16- Cromatograma da Fase Orgânica de FD₄ 96H