

Universidade do Algarve  
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Implementação do método analítico para  
a determinação de compostos poli-  
nitroaromáticos (explosivos) em solos e  
águas - aplicação a um caso de estudo  
no Seixal

Cláudia Sofia Murta Gonçalves

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do  
Algarve para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na área de  
Tecnologias Ambientais

Faro, Setembro de 2011

Universidade do Algarve  
Faculdade de Ciências e Tecnologia

# Implementação do método analítico para a determinação de compostos poli- nitroaromáticos (explosivos) em solos e águas - aplicação a um caso de estudo no Seixal

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do  
Algarve para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na área de  
Tecnologias Ambientais

Elaborado por: Cláudia Sofia Murta Gonçalves

Orientado por:

- Professora Doutora Amélia Carvalho Dill

Co-orientado por:

- Doutora Helena Isabel Ferreira Amaral

- Dr<sup>a</sup> Judite Isabel Cândido Fernandes

Faro, Setembro de 2011

# AGRADECIMENTOS

Ao finalizar a minha tese de mestrado, quero agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Amélia Carvalho Dill, a contribuição, orientação e apoio prestado ao longo destes meses, para a elaboração deste trabalho científico.

Agradeço ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), em particular às minhas co-orientadoras, Doutora Helena Amaral e Dr<sup>a</sup> Judite Fernandes, toda a disponibilidade, apoio e conhecimentos transmitidos no decorrer deste trabalho que tanto me ajudaram a enriquecê-lo.

Agradeço à Agência Portuguesa do Ambiente (APA), em particular à Eng<sup>a</sup> Paula Viana e à Eng<sup>a</sup> Cláudia Gama por terem possibilitado o desenvolvimento deste trabalho, assim como todo o apoio facultado na preparação e execução dos estudos associados a este trabalho, sem o qual não teria sido possível a sua concretização.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia, que no âmbito do projecto CRUDE: “Desenvolvimento de novas estratégias de amostragem, análise e modelação para caracterização da contaminação dos solos e águas subterrâneas por contaminantes orgânicos”, PTDC/CTE-GEX/72959/2006, financiou este estudo, permitindo o desenvolvimento do trabalho e a obtenção de novos dados relativos à contaminação por compostos orgânicos no meio ambiente.

O meu sentido agradecimento a todos os meus colegas e amigos, pelas alegrias que me proporcionaram e ajuda facultada quando necessitei.

Agradeço aos meus pais, Maria Fernanda e António Gonçalves e ao meu irmão Frederico toda a força e compreensão que me deram em mais uma etapa importante da minha vida.

# RESUMO

A mobilidade de contaminantes orgânicos em aquíferos e solos é influenciada por vários processos físicos e/ou bioquímicos. No caso dos compostos poli-nitroaromáticos (P-NACs), trinitrotolueno (TNT), dinitrotolueno (DNT) e nitrotolueno (NT), a sua mobilidade na sub-superfície é muito influenciada pelo conteúdo dos solos e matriz dos aquíferos em argilas, devido à sua capacidade de sorção. No entanto, o processo natural que efectivamente reduz a massa daqueles contaminantes é a transformação. Sob condições naturais favoráveis, os processos de degradação devido à actividade bacteriana representam os processos de atenuação natural mais eficazes, ainda que possam ser relativamente lentos.

Na zona do Seixal (Margem Sul do Rio Tejo), vários trabalhos anteriores identificaram aquíferos e solos contaminados com P-NACs, supostamente explosivos provenientes da actividade realizada durante aproximadamente 50 anos pela Sociedade Portuguesa de Explosivos (SPEL). Para dar continuidade a estudos que visam determinar os vários processos naturais que afectam a distribuição dos explosivos na sub-superfície foi desde logo necessário implementar os métodos de extracção e de análise cromatográfica para a determinação daqueles contaminantes. Assim sendo, no âmbito do projecto CRUDE: “Desenvolvimento de novas estratégias de amostragem, análise e modelação para caracterização da contaminação dos solos e águas subterrâneas por contaminantes orgânicos”, PTDC/CTE-GEX/72959/2006, o objectivo principal deste trabalho foi a implementação de métodos que permitam a quantificação de 2,4,6-TNT; 2,4-DNT; 2,6-DNT; 2-NT e 4-NT em águas e solos.

Neste trabalho, foi implementado o método de Extracção em Fase Sólida (SPE) para águas, e o método de Extracção por Soxhlet para solos. Para tal, foram elaborados dois padrões de fortificação, o PF1 e o PF2, ambos com diferentes gamas de concentração de P-NACs, 0,05 µg/mL e 1 µg/mL respectivamente. Os analitos extraídos (TNT, DNTs e NTs) por estes métodos foram detectados e quantificados por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS), obtendo-se no método de águas recuperações médias de PF1 e de PF2, respectivamente: [79±5%] e [97±8%] para o 2,4,6-TNT; [99±16%] e [87±11%] para o 2,4-DNT; [79±9%] e [84±9%] para o 2,6-DNT; [72±5%] e [57±23%] para o 4-NT e [72±3%] e [50±26%] para o 2-NT. No método de solos as recuperações médias obtidas para PF1 e PF2 foram de [113±6%] e

[93±4%] para o 2,4,6-TNT; [117±3%] e [86±6%] para o 2,4-DNT; [114±4%] e [75±6%] para o 2,6-DNT; [114±4%] e [80±1%] para o 4-NT e [104±15%] e [83±5%] para o 2-NT. Os valores de recuperação obtidos para 2,4,6-TNT e isómeros de DNT superam o mínimo de 70% requerido pela Agência Ambiental dos E.U.A (EPA). A recuperação de NTs, apesar de significativa, é inferior a 70% no método das águas, requerendo mais desenvolvimento em laboratório.

Os métodos foram aplicados em amostras de campo colhidas na zona do Seixal, junto à SPEL. As amostras de água representam a água intersticial junto ao nível piezométrico e as águas dos aquíferos contaminados. As amostras de solos foram colhidas a partir de duas sondagens efectuadas em ‘lagoas’ de rejeito de águas residuais provenientes da produção de explosivos pela SPEL. Em todas as amostras foram detectadas concentrações elevadas de 2,4,6-TNT [máximo nas águas: 18,1 mg/L; máximo nos solos 6,8E+4 µg/kg], seguido de DNTs [máximo nas águas: 5,5 mg/L; máximo nos solos 2,8E+2 µg/kg] e por último de NTs [máximo nas águas: 1,5 mg/L; máximo nos solos: 4,6E+1 µg/kg].

Em geral, e no que se refere à zona vadosa amostrada, as concentrações mais elevadas de P-NACs nos solos foram detectadas à superfície e quando a proximidade aos tanques de descarga das águas residuais era menor. As concentrações mais baixas, embora com um perfil de distribuição irregular, foram em geral detectadas a maior profundidade e mais afastadas da fonte de contaminação. Esta variação aparentemente demonstra alguma retenção na fracção argilosa da zona vadosa, mas este processo terá que ser averiguado cuidadosamente após determinação do tipo e granulometria e conteúdo de carbono (TOC) dos solos amostrados. No que se refere às amostras de água, a amostra A do furo Quinta de Santa Teresinha, e a amostra B, água de rede de abastecimento público, apresentaram valores elevados de P-NACs, na ordem do detectado em trabalhos prévios.

**Palavras-chave:** Poli-nitroaromáticos; explosivos, águas; solos; SPE; Soxhlet; GC-MS;

# ABSTRACT

The mobility of organic contaminants in aquifers and soils is influenced by several physical and biochemical processes. In the case of the poly-nitroaromatic compounds (P-NACs), trinitrotoluene (TNT), dinitrotoluene (DNT) and nitrotoluene (NT), their mobility in the sub-surface is mostly influenced by the clay content of the soil and aquifer matrix, due to its sorption capacity. However, the natural process that effectively reduces the mass of those contaminants is transformation. Under favorable natural conditions, the most effective natural attenuation process, even if slow, is degradation due to bacterial activity.

In Seixal (south of the Tejo River Margin), several previous studies have identified soil and aquifers contaminated with P-NACs, due to the activity of the Portuguese Society of Explosives (SPEL) for about 50 years. It remains to determine the different natural processes that affect the distribution of the P-NACs in the subsurface. In order to pursue with such studies, it was necessary to implement the methods for the P-NACs extraction from soils and water, as well as the method for chromatographic analysis of those compounds. Therefore, within the project CRUDE, Development of new sampling strategies, analysis and modeling to characterize soil and water contamination by organic contaminants, PTDC/CTE-GEX/72959/2006, the main purpose of this work was to implement the methods for the quantification of 2,4,6-TNT; 2,4-DNT; 2,6-DNT; 2-NT e 4-NT in water and soils.

There were prepared 2 fortified standards, PF1 and PF2, both with different concentrations ranges of P-NACs, 0,05 µg/mL e 1 µg/mL, respectively

The extracted analytes (TNT, DNTs and NTs) were detected and quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). For water analysis, the average recoveries of PF1 and PF2 were: [79±5%] and [97±8%] for 2,4,6-TNT, [99±16%] and [87±11%] for 2,4-DNT; [79±9%] and [84±9%] for 2,6-DNT, [72±5%] and [57±23%] for 4-NT and, [72±3%] and [50±26%] for 2-NT. For the soil method the average recoveries were [113±6%] and [93±4%] for 2,4,6-TNT, [117±3%] and [86±6%] for 2,4-DNT, [114±4%] and [75±6%] for 2,6-DNT, [114±4%] and [80±1%] for 4-NT and, [104±15%] and [83±5%] for 2-NT. The recoveries obtained for 2,4,6-TNT and DNT were greater than 70%, which is the minimum acceptable value as determined by the

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). The recoveries of NT, although significant, were for water less than 70%, thus the method requires more future laboratory developments.

The methods were applied to field samples collected in the Seixal area, near SPEL. Water samples represent interstitial water from the vadose zone and contaminated water from aquifers. The sediment samples were collected from two survey boreholes carried out in what used to be the wastewater 'lagoons' where residual waters from the production of explosives were discharged into. In all samples, high concentrations of 2,4,6-TNT were detected [maximum in water: 18,1 mg/L, maximum in soils: 6,8E+4 µg/kg ], followed by DNTs [maximum in water: 5,5 mg/L, maximum in soils: 2,8E+2 µg/kg] and NTs [maximum in water: 1,5 mg/L, maximum in sediments: 4,6E+1 µg/kg]. In general and what concerns the vadose zone, the highest concentrations of P-NACs in sediments were detected at the surface, and when the proximity of the wastewater 'lagoons' to the residual waters discharge tanks was lower. The lowest concentrations, although with an irregular distribution profile, were generally detected at depth and farther to the discharge tanks. This variation apparently shows some P-NACs retention in the clay fraction of the vadose zone, but this process must be examined carefully after determining the type and particle size of the sampled sediments and its total organic carbon (TOC). With regard to the water samples, sample A from Quinta de Santa Teresinha, and sample B, water supposedly from a public supply system, had high levels of P-NACs, in the order of those detected in previous studies.

**Key-words:** Poly-nitroaromatics, explosives, water, soil, SPE, Soxhlet, GC-MS

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>II</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE QUADROS .....</b>	<b>IX</b>
<b>SIMBOLOGIAS E NOTAÇÕES .....</b>	<b>XII</b>
<b>I FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>1</b>
1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO .....	2
1.1. Poli-nitroaromáticos no ambiente.....	2
1.2. Caracterização da área de estudo.....	5
2. MÉTODOS ANALÍTICOS .....	8
2.1. Amostras de água: Extracção em Fase Sólida (SPE) .....	8
2.2. Amostras de solo: Extracção por Soxhlet.....	9
2.3. Cromatografia Gasosa (GC) acoplada a Espectrometria de Massa (MS) ..	11
<b>II DESENVOLVIMENTO LABORATORIAL.....</b>	<b>13</b>
1. MATERIAIS/SOLVENTES/PADRÕES .....	14
2. MÉTODO ANALÍTICO PARA AMOSTRAS DE ÁGUA .....	17
2.1. Preparação dos padrões .....	17
2.2. Ensaio de recuperação.....	20
2.2.1. Resultados e discussão .....	24
3. MÉTODO ANALÍTICO PARA AMOSTRAS DE SOLO.....	32
3.1. Preparação dos ensaios de recuperação.....	32
3.2. Ensaio de recuperação.....	33
3.2.1. Resultados e discussão .....	35
<b>III DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS POLI-NITROAROMÁTICOS NA ZONA VADOSA DO SEIXAL.....</b>	<b>37</b>
1. MATERIAIS/PADRÕES .....	38
2. AMOSTRAGENS .....	38

2.1. Resultados e discussão .....	46
<b>VI CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>64</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular dos compostos 2,4,6-DNT; 2,4-DNT; 2,6-DNT; 2-NT e do 4-NT .....	4
Figura 2: Localização da SPEL (incluindo a localização da lagoa de descarga das águas residuais resultantes da produção de TNT, DNT e NT). Pontos de água amostrados (pontos brancos: aquífero superior, pontos negros: aquífero inferior) e níveis de concentração formando três áreas distintas de contaminação (Adaptado de Amaral <i>et al.</i> , 2009).....	7
Figura 3: Esquema de funcionamento representando as 4 etapas de análise: condicionamento, introdução da amostra, lavagem e eluição .....	8
Figura 4: Extração por Soxhlet (Extraído de <i>Royal Society of Chemistry</i> ) .....	10
Figura 5: Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa (Adaptado de Groub <i>et al.</i> , 2004) .....	12
Figura 6: Cromatógrafo gasoso Trace GC acoplado a um espectrómetro de massa Trace DSQ da ThermoFinnigan e respectivo amostrador automático.....	12
Figura 7: Esquema de preparação dos padrões de calibração (PC) e dos padrões de fortificação (PF).....	21
Figura 8: Sistema automático de extração em fase sólida por cartuchos (ASPEC) ....	22
Figura 9: Esquema das etapas de análise de TNT, DNT e NT em amostras de água ....	23
Figura 10: Extração de compostos P-NACs dos solos contidos no interior dos cartuchos.....	33
Figura 11: Evaporação do acetonitrilo no evaporador rotativo .....	34
Figura 12: Concentração dos extractos em corrente de azoto .....	34
Figura 13: Esquema das etapas de análise de TNT, DNT e NT em amostras de solo ...	35
Figura 14: Área da lagoa de decantação (delimitação a amarelo), tanques de decantação de águas residuais e pontos amostrados (círculos azuis: sondagens) (Extraído de Google maps, 2010).....	39

Figura 15: Perfil de geofísica da lagoa de decantação da SPEL (Khalil, M. & Ramalho, E. comunicação pessoal, 2011).....	39
Figura 16: Trado com solo (seta vertical representa os 30 cm onde se colheu amostras no trado ao longo dos 900 cm de sondagem) .....	42
Figura 17: Recolha de amostra de solo com luvas de nitrilo.....	42
Figura 18: Gráfico do conteúdo em água e porosidade com a profundidade média em SD1 e SD2 .....	47
Figura 19: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2,4,6-TNT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2 .....	51
Figura 20: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2,4-DNT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2 .....	52
Figura 21: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2,6-DNT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2 .....	53
Figura 22: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2-NT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2 .	54
Figura 23: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 4-NT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2 .	54
Figura 24: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2,4,6-TNT, DNTs e de NTs nos solos na sondagem SD1 .....	55
Figura 25: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2,4,6-TNT, DNTs e de NTs nos solos na sondagem SD2.....	56
Figura 26: Concentração total em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 2,4,6-TNT, isómeros de DNT e de NT nos solos em SD1 e em SD2 .....	58

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Limites de concentração de 2,4,6-TNT e DNTs considerados aceitáveis para os seres humanos. ....	3
Quadro 2: Propriedades físicas e químicas do TNT, isómeros de DNT e de NT (adaptado de ATSDR, 1995 e 1998; EPA, 2009a e 2009b) .....	5
Quadro 3: Parâmetros médios físico-químicos de uma amostra de água do aquífero superior no “hot-spot” (Adaptado de Amaral <i>et al.</i> , 2009) .....	7
Quadro 4: Listagem do equipamento e materiais usados na implementação dos métodos de extracção e em análise de P-NACs em águas e solos.....	15

Quadro 5: Lista de solventes usados na implementação dos métodos de extração e análise de P-NACs em águas e solos.....	16
Quadro 6: Massa e volumes das soluções padrão originais e intermédias consideradas durante a determinação das concentrações de P-NACs.....	18
Quadro 7: Volume retirado de S <sub>1</sub> (µL) para preparar os padrões de calibração PC1 a PC6 de 2,4,6-TNT .....	18
Quadro 8: Volume retirado de S <sub>1</sub> (µL) para preparar os padrões de calibração PC7 a PC12 de DNTs e NTs .....	18
Quadro 9: Concentração dos padrões de calibração (PC) de 2,4,6-TNT .....	19
Quadro 10: Concentração dos padrões de calibração (PC) dos DNTs e NTs .....	19
Quadro 11: Concentração dos padrões de fortificação (PF) de P-NACs .....	20
Quadro 12: Tempos de retenção médios, em minutos, dos compostos P-NACs .....	25
Quadro 13: Concentrações em µg/mL dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF1 .....	26
Quadro 14: Concentrações em µg/mL dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF2 .....	26
Quadro 15: Percentagem de recuperação dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF1 .....	27
Quadro 16: Percentagem de recuperação dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF2 .....	27
Quadro 17: Concentrações em mg/L de compostos P-NACs obtidas para a amostra de campo do furo Quinta de Santa Teresinha (nº 560 do ‘hot-spot’, <i>in</i> Amaral <i>et al.</i> , 2009) .....	29
Quadro 18: Concentração em µg/L de compostos P-NACs na água de uma torneira, dentro da área da SPEL .....	30
Quadro 19: Concentração em µg/L de compostos P-NACs na água intersticial de uma lagoa de decantação .....	31
Quadro 20: Concentração dos padrões de fortificação (PF) de compostos P-NACs .....	33
Quadro 21: Concentrações em µg/mL dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação de PF1 e de PF2.....	36
Quadro 22: Percentagens de recuperação obtidas de compostos P-NACs nos ensaios de recuperação de PF1 e de PF2.....	36
Quadro 23: Profundidades amostradas para análise de compostos P-NACs e determinação laboratorial da porosidade máxima nas sondagens SD1 e SD2.....	41

Quadro 24: Conteúdo em água para cada profundidade amostrada de SD1 e de SD2...	43
Quadro 25: Parâmetros determinados em cada profundidade amostrada em SD1 durante a determinação da porosidade de cada amostra.....	45
Quadro 26: Parâmetros determinados em cada profundidade amostrada em SD2 durante a determinação da porosidade de cada amostra.....	45
Quadro 27: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de compostos P-NACs nos solos em SD1 da zona vadosa de uma lagoa na SPEL.....	50
Quadro 28: Concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ de compostos P-NACs nos solos em SD2 da zona vadosa de uma lagoa na SPEL.....	50
Quadro 29: Concentração de P-NACs em $\mu\text{g}/\text{kg}$ em amostras das sondagens SD2, S1 e S2.....	58

# SIMBOLOGIAS E NOTAÇÕES

2-NT: 2-Nitrotolueno

4-NT: 4-Nitrotolueno

2,4-DNT: 2,4-Dinitrotolueno

2,6-DNT: 2,6-Dinitrotolueno

2,4,6-TNT: Trinitrotolueno

APA: Agência Portuguesa do Ambiente

ASPEC: Sistema automático de Extração em Fase Sólida por Cartuchos

GC-MS: Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

INETI Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

ITA: Instituto das Tecnologias Ambientais

LNEG: Laboratório Nacional de Energia e Geologia

PC: Padrão de Calibração

PF: Padrão de Fortificação

P-NACs: Poli-nitroaromáticos

S1: Sondagem 1

S2: Sondagem 2

SD1: Sondagem 1

SD2: Sondagem 2

SPE: Extração em Fase Sólida

SPEL: Sociedade Portuguesa de Explosivos

TOC: Carbono Orgânico Total

USEPA: Agência Americana de Protecção Ambiental

WHO: Organização Mundial de Saúde

**I**  
**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

# 1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Em Portugal, a produção industrial de explosivos pela Sociedade Portuguesa de Explosivos, SA (SPEL) ocorreu durante muitos anos no Seixal, na Margem Sul do Rio Tejo. Durante esse período as águas residuais contaminadas com trinitrotolueno (TNT), dinitrotolueno (DNT) e nitrotolueno (NT) foram transferidas para ‘lagoas’ escavadas nos solos e não impermeabilizadas, contaminando assim os aquíferos e solos da área. Apesar da SPEL estar desactivada há mais de 10 anos, a contaminação pelos P-NACs ainda está presente nos aquíferos da região (Amaral *et al.*, 2009) devido à sua elevada persistência ambiental (ATSDR, 1995 e 1998).

Neste contexto, o objectivo deste estudo foi implementar o método analítico para a identificação e quantificação daqueles explosivos em amostras de águas e solos, permitindo assim conhecer a distribuição actual dos contaminantes na região e seleccionar estratégias adequadas de remediação das águas e solos contaminados naquela zona

## 1.1. Poli-nitroaromáticos no ambiente

Com o desenvolvimento industrial e agrícola as águas superficiais e subterrâneas são alvos eminentes de contaminação de variada natureza físico-química. Muitos contaminantes detectados naqueles recursos hídricos são compostos orgânicos, incluindo neste grupo os poli-nitroaromáticos (P-NACs) como o TNT, DNT e NT. Contaminantes deste tipo são pouco comuns quando comparados com outro tipo de contaminação industrial, explicando assim a reduzida sensibilidade por parte das entidades pública e privadas para estes casos de contaminação por explosivos. Contudo, e devido ao número de casos detectados e estudados, a Agência Americana de Protecção Ambiental (US EPA) tem vindo a alertar para a gravidade destes compostos quando presentes no ambiente, incluindo-os numa lista de poluentes prioritários (ATSDR, 1995).

Os P-NACs são explosivos, sendo que o TNT e DNT são matéria-prima para a sua fabricação, estando associados principalmente à produção de armamento militar, podendo ainda ser utilizados como insecticidas e herbicidas acabando assim por contaminar o ambiente (Kaplan, 1992). Em virtude destas utilizações, aqueles

compostos entram no organismo humano, principalmente através do consumo de água para beber (ATSDR, 1995 e 1998) e (Eriksson, 2004). É importante salientar que, apesar de os P-NACs serem classificados como cancerígenos, tóxicos e persistentes no ambiente (Lynch, 2002), nem a *World Health Organization (WHO)* (WHO, 2006), nem a legislação portuguesa estabeleceram directrizes específicas para a concentração admissível do TNT, DNT e NT na água. Os únicos valores conhecidos são reportados pela EPA, tal como tabelado no quadro 1 (EPA, 2009b).

**Quadro 1: Limites de concentração de 2,4,6-TNT e DNTs considerados aceitáveis para os seres humanos.**

Composto	DWEL* (mg/L)
2,4,6-Trinitrotolueno	0,02
2,4-Dinitrotolueno	0,10
2,6-Dinitrotolueno	0,04

\*Nível equivalente em água potável (DWEL, “*drinking water equivalent level*”) - Concentração a que o homem pode ser exposto e que não causa efeitos adversos à saúde, o qual assume que a exposição a um contaminante é feita através da água potável.

A EPA (*in* Ayoub, 2010), definiu que solos que apresentem concentrações iguais ou superiores a 17,2 mg/kg de 2,4,6-TNT devem ser objecto de remediação.

Tal como para a maior parte dos compostos orgânicos, a concentração dos P-NACs na água e em solos depende da acção de vários processos que ocorrem muitas vezes em simultâneo: adsorção, hidrólise, reacções de oxidação-redução, degradação química ou biológica por bactérias, retenção biológica por incorporação pelas plantas e pela biomassa microbiana e volatilização (Pennington *et al.*, 2002). Alguns destes processos degradam os P-NACs, enquanto outros retardam o seu movimento no solo e na água (Zakikhani *et al.*, 2000). O conjunto de todos estes processos ditará a concentração final dos compostos em solução. Cada um destes processos depende das propriedades físico-químicas dos P-NACs e química dos grupos nitro permitindo compreender como é que eles actuam. Segundo Ayoub (2010), ATSDR (1995 e 1998) e EPA (2009a e 2009b) os NTs e o 2,4-DNT são os P-NACs mais solúveis em água (quadro 2). Os NTs apresentam solubilidades de 440 mg/L (2-NT) e 345mg/L (4-NT), o 2,4-DNT 300 mg/L, o 2,4,6-TNT 130 mg/L e o 2,6-DNT 180 mg/L. Os baixos valores das constantes

de Henry e das pressões de vapor indicam que estes compostos permanecem preferencialmente na água e solos em vez de evaporarem para a atmosfera. Porém, os NT evaporam-se mais rapidamente que os outros explosivos referidos. Os P-NACs apresentam coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) baixo indicando baixa bioacumulação em organismos. Os coeficientes de adsorção do carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) para estes contaminantes indicam que podem ficar retidos na matéria orgânica do solo. A espessura e a natureza do solo, quantidade de água aí presente, assim como o tipo de interações entre os poluentes e os vários componentes do solo, tal como as propriedades físico-químicas, também afectam a forma como os processos referidos actuam (Mulligana *et al.*, 2004). Frequentemente, as partículas argilosas dos solos adsorvem compostos orgânicos retendo-os, evitando assim o seu transporte no meio aquoso. Contudo, as alterações das condições redox da água subterrânea poderão promover a dissolução dos contaminantes da argila. Deste modo, a ‘retenção’ natural dos contaminantes na argila pode potencialmente funcionar como uma fonte secundária de contaminação mesmo depois da fonte original desta ter cessado (Baveye *et al.*, 1999). A diferentes profundidades o solo apresenta microrganismos aeróbios e anaeróbios capazes de efectuar a biodegradação dos compostos orgânicos que se encontrem na zona vadosa e saturada (EPA, 1991). A vantagem deste processo consiste na redução da poluição dos recursos hídricos subterrâneos. Porém, deve ocorrer a mineralização do produto, para que se formem compostos não prejudiciais ao ambiente (Kaplan, 1992; ATSDR, 1995). Na figura 1 encontra-se representada a estrutura dos P-NACs estudados

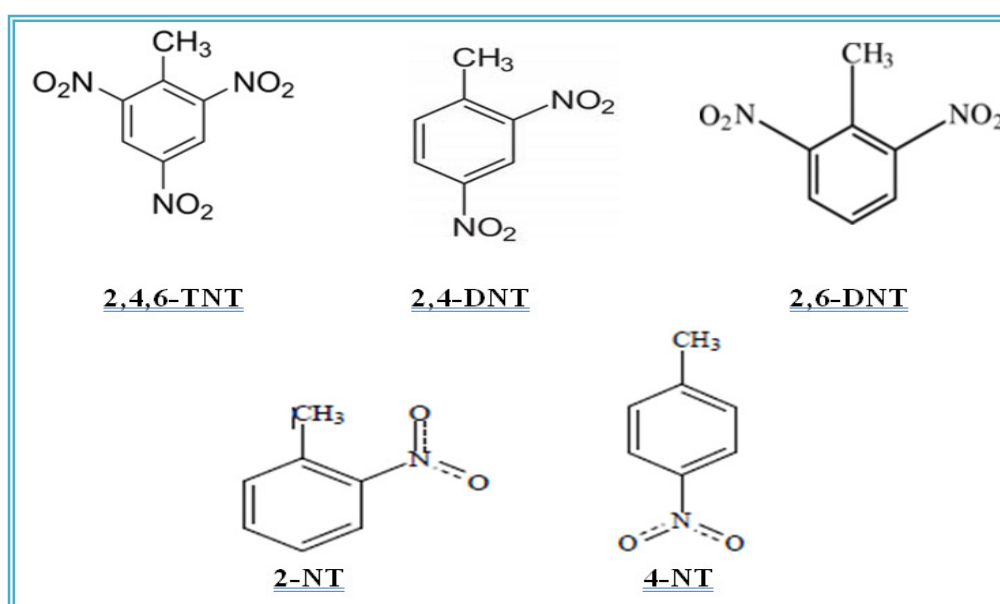


Figura 1: Estrutura molecular dos compostos 2,4,6-DNT; 2,4-DNT; 2,6-DNT; 2-NT e do 4-NT

**Quadro 2: Propriedades físicas e químicas do TNT, isómeros de DNT e de NT (adaptado de ATSDR, 1995 e 1998; EPA, 2009a e 2009b)**

Propriedades	2,4,6-TNT	2,4 - DNT	2,6 - DNT	2- NT	4-NT
Formula Química	$C_7H_5N_3O_6$	$C_7H_6N_2O_4$	$C_7H_6N_2O_4$	$C_7H_7NO_2$	$C_7H_7NO_2$
Massa Molecular (g/mol)	227,13	182,14	182,14	137,14	137,14
Cor	Amarelo	Amarelo pálido			
Odor	Inodoro	Ligeiro			
Ponto de Fusão (°C)	80	71	66	-10	51
Ponto de Ebulição (°C)	240	300	285	222	238
Ponto de Ignição (°C)	464	n.d	n.d	nd	450
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,66	1,32 (71 °C)	1,28 (111 °C)	1,16 (20°C)	1,29 (20°C)
Solubilidade na Água (mg/L)	130 (20°C)	300 (22°C)	180 (22°C)	440 (20°C)	345 (20 °C)
Log K <sub>ow</sub> (-)	1,60	1,98	2,10	2,30	2,37
Log K <sub>oc</sub> (-)	1,10	1,65	1,96	2,62	2,49
K <sub>oc</sub> (mg/L)	1100-1900	260-360	19-72	420	309
Pressão de vapor (mm Hg)	$1,99 \times 10^{-4}$ (20°C)	$1,4 \times 10^{-4}$ (25°C) $5,1 \times 10^{-3}$ (20°C)	$5,67 \times 10^{-4}$ (25°C) $1,8 \times 10^{-2}$ (20°C)	$1,88 \times 10^{-1}$ (25°C)	$9,75 \times 10^{-2}$ (20°C)
Constante de Henry (atm m <sup>3</sup> /mol)	$4,57 \times 10^{-7}$	$8,79 \times 10^{-8}$	$9,26 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$5,63 \times 10^{-6}$

n.d. – não definido

## 1.2. Caracterização da área de estudo

A Sociedade Portuguesa de Explosivos (SPEL) localizada a Sul de Lisboa no município do Seixal produziu TNT, DNT e NT, durante cerca de cinco décadas (1949-1998). As águas residuais da produção destes explosivos foram descarregadas em solos não

impermeabilizados (INETI e ITA, 1996) compostos essencialmente por argilas e areias de deposição fluvial do Pliocénico. A área em estudo faz parte do Sistema Aquífero da Margem Esquerda do Tejo (Almeida *et al.*, 2000) onde existem diversos agregados urbanos que usam os furos de água subterrânea para captar água para abastecimento e rega de produtos agrícolas (figura 2).

Segundo INETI e ITA (1996), a produção de TNT e DNT foi de aproximadamente 400 ton TNT/ano e 300 a 900 ton DNT/ano, apesar de, provavelmente a sua produção ter sido feita de modo descontinuado. Como resultado das descargas efectuadas, a contaminação do solo e dos aquíferos superior e inferior da região, tornou-se num potencial grave problema de saúde pública, e foi já alvo de vários estudos, nomeadamente por Fernandes *et al.*, (1999), Almeida *et al.*, (2002), Carvalho *et al.*, (2004), Amaral *et al.*, (2009). Este último trabalho permitiu, tanto quanto se sabe, pela primeira vez quantificar os P-NACs nas águas subterrâneas.

Como evidenciado na figura 2, a distribuição dos P-NACs ao longo do fluxo de água regional é muito heterogénea, destacando-se 3 zonas principais de contaminação em águas subterrâneas. Com base em dados hidroquímicos (quadro 3) e de concentração de P-NACs, Amaral *et al.*, (2009), destacou uma das três zonas denominada “hot-spot” localizada nas proximidades das lagoas de descargas.

Tendo em conta que a SPEL operou durante 50 anos, a pluma de contaminação encontrada era, espacialmente, muito reduzida. Amaral *et al.*, (2009) refere que este facto poderá ser consequência da atenuação natural por adsorção dos contaminantes às argilas, e/ou devido à actividade de microorganismos, bem como devido à intensa extracção de água contaminada pelos furos localizados na área contígua à SPEL.

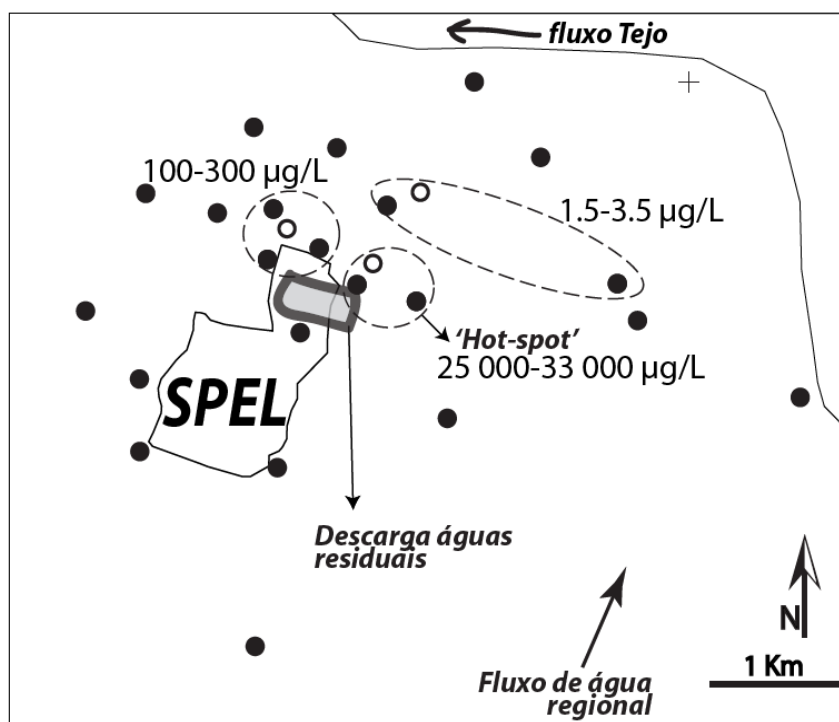


Figura 2: Localização da SPEL (incluindo a localização da lagoa de descarga das águas residuais resultantes da produção de TNT, DNT e NT). Pontos de água amostrados (pontos brancos: aquífero superior, pontos negros: aquífero inferior) e níveis de concentração formando três áreas distintas de contaminação (Adaptado de Amaral *et al.*, 2009)

Quadro 3: Parâmetros médios físico-químicos de uma amostra de água do aquífero superior no “hot-spot” (Adaptado de Amaral *et al.*, 2009)

Parâmetro	Aquífero superior
pH	3,71
Temperatura (°C)	20
Condutividade Eléctrica (µS/cm)	1790
Oxigénio (mg/L)	2,4
Nitrato (mg /L)	44
Sulfato (mg/L)	1320
Magnésio (mg/L)	75
Carbono Orgânico Dissolvido (mg/L)	28

Actualmente, desconhece-se o grau de contaminação da zona vadosa da área de estudo. A sua análise é, no entanto, um ponto de partida para se compreender a mobilidade de cada composto na sub-superfície. Para caracterizar quantitativamente a contaminação dos P-NACs na zona vadosa da SPEL foi necessário implementar um método analítico para águas e para solos.

## 2. MÉTODOS ANALÍTICOS

No âmbito deste trabalho foram implementados dois métodos analíticos para determinar a concentração de TNT, DNT e NT em águas e em solos. Os métodos de extração aplicados diferem, consoante se trata de amostras aquosas ou sólidas. Em água, os P-NACs são extraídos pelo método *Extração em Fase Sólida* (SPE, “*Solid Phase Extraction*”), enquanto numa matriz sólida, são extraídos pelo método *Extração por Soxhlet*. Em ambos os casos, após extração, os compostos são analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

### 2.1. Amostras de água: Extração em Fase Sólida (SPE)

A extração por SPE é uma técnica analítica de separação líquido-sólido que extrai os analitos presentes na amostra líquida por mecanismos de adsorção e partição, para posterior análise qualitativa e/ou quantitativa por GC (Huck *et al.*, 2000). Neste caso a extração é feita em cartuchos, que contêm uma fase estacionária, composta por partículas adsorventes não polares e de grande área superficial, pela qual se passa a amostra e onde ficam retidos os compostos em questão. A figura 3 ilustra as principais etapas de extração por SPE.

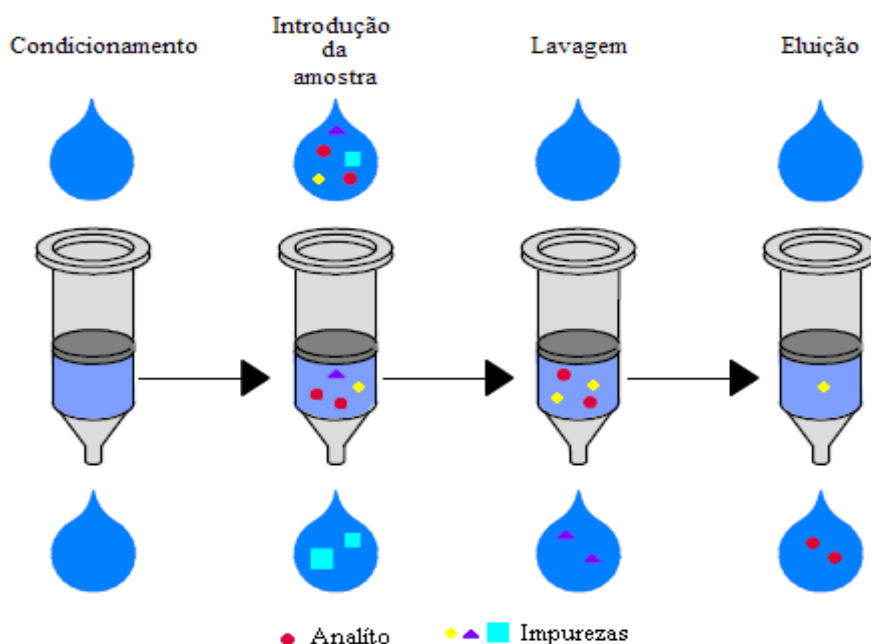


Figura 3: Esquema de funcionamento representando as 4 etapas de análise: condicionamento, introdução da amostra, lavagem e eluição

A extracção por SPE realiza-se da seguinte forma (Alpendurada, 2000):

- Condicionamento do cartucho - Humedecimento do cartucho com os solventes orgânicos para activar o material existente dentro do mesmo, permitindo que os solventes atravessem a superfície hidrofóbica de todo o adsorvente fornecendo uma área adequada para a adsorção dos analítos;
- Introdução da amostra - A amostra percola no cartucho e os analítos de interesse são retidos pelo adsorvente juntamente com algumas impurezas;
- Lavagem - Esta etapa visa reter os analítos no adsorvente e eliminar as impurezas com um solvente que seja forte o suficiente para se obter estas condições.
- Eluição - A extracção dos analítos de interesse ocorre adicionando-se um pequeno volume de solvente orgânico polar, correctamente escolhido para que a interacção entre o adsorvente e o analíto enfraqueça (separação em fase reversa), permitindo que este seja eluído do cartucho no efluente. Posteriormente os extractos são transferidos para tubos de ensaio e seguem para concentração em corrente de azoto. Este processo permite evaporar o solvente presente a baixas temperaturas através da diferença de pressão que existe entre o azoto no interior da garrafa e quando é libertado para o exterior. Assim, quando o gás circula para o exterior, consegue evaporar o solvente devido à enorme pressão e rapidez com que sai. Os compostos são depois analisados por GC-MS

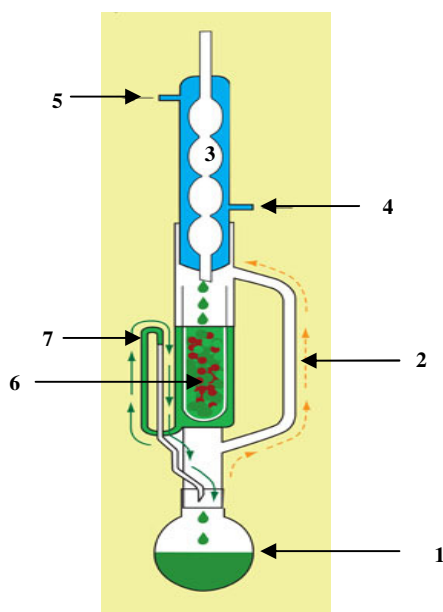
## **2.2. Amostras de solo: Extracção por Soxhlet**

As amostras de solo, antes de passarem à etapa de extracção devem ser secas por liofilização. Este é um processo de desidratação, onde a água da amostra é removida após congelação por sublimação, sem passar pelo estado líquido, preservando assim os contaminantes e mantendo as propriedades do solo inalteráveis

A extracção por Soxhlet é um processo que usa solventes para extrair os contaminantes do solo, provocando a transferência dos poluentes da fase sólida para a fase líquida. O processo encontra-se representado na figura 4 e inicia-se com a vaporização do

acetonitrilo num balão de destilação (1) que se encontra sobre uma manta de aquecimento. Posteriormente, o vapor proveniente do solvente atravessa o braço do tubo extractor (2) onde arrefece passando ao estado líquido quando chega ao condensador (3). Consequentemente, o solvente começa a escorrer sobre o cartucho (6), dissolvendo os analítos para o balão de destilação (1), através de um sifão (7). O ciclo repete-se por várias horas reciclando o solvente. Após vários ciclos, os contaminantes extraídos do solo ficam no balão de destilação onde depois são concentrados num evaporador rotativo.

O evaporador rotativo tem por finalidade reduzir o volume da amostra e como tal aumentar a concentração de P-NACs na mesma. É constituído por um sistema de vácuo aliado a um banho de aquecimento que reduz a pressão e consequentemente diminui o ponto de ebulição da amostra permitindo assim evaporar o solvente sem ter que submeter a amostra a temperaturas muito elevadas que poderiam deteriorar os analítos em questão. À medida que o solvente evapora no evaporador rotativo circula para o condensador onde é arrefecido e passa ao estado líquido, sendo depois recolhido num balão. Nesta fase, o solvente é evaporado levando a amostra quase até à secura (2-3 mL). Com o objectivo de eliminar o pouco solvente ainda presente nas amostras, os extractos obtidos seguem para concentração em corrente de azoto até aos 0,5 mL para serem depois analisados por GC-MS.



**Figura 4: Extração por Soxhlet (Extraído de *Royal Society of Chemistry*)**

Legenda: 1 - Balão de destilação; 2 - Braço do tubo extractor; 3 - Condensador; 4 - Entrada de líquido de refrigeração/água; 5 - Saída de líquido de refrigeração / água; 6 - Cartucho com solo; 7 - Sifão

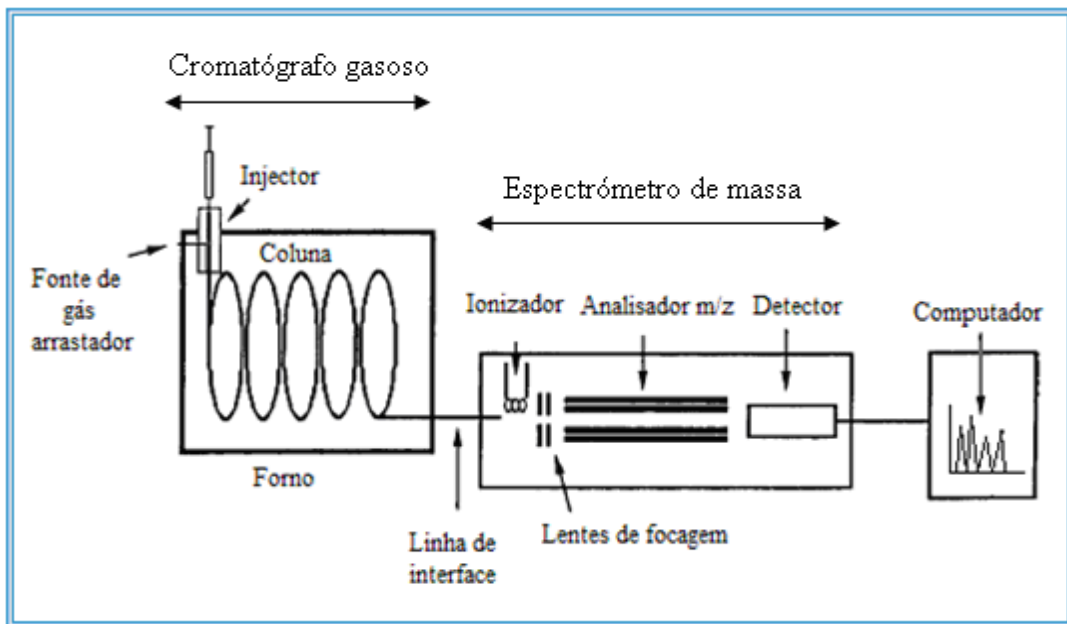
### 2.3. Cromatografia Gasosa (GC) acoplada a Espectrometria de Massa (MS)

Para análise dos compostos em questão foi utilizada cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) (figura 5 e figura 6). De uma maneira muito simplificada na cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa a amostra é inicialmente volatilizada sendo os analítos separados de acordo com a sua afinidade para com a coluna cromatográfica sendo posteriormente identificados no espectrómetro de massa.

A GC é uma técnica de separação e análise de misturas de compostos voláteis e semi-voláteis cujos pontos de ebulição sejam inferiores a 300 °C e que sejam termicamente estáveis. Em alternativa à análise cromatográfica dos compostos P-NACs por GC, muitos autores preferem utilizar a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), uma vez que estes compostos apresentam pontos de ebulição muito próximos do limite máximo recomendado para o uso de GC.

Os principais elementos de um sistema de GC são o gás de arraste, o sistema de injeção da amostra, a coluna, o forno, o detector e os sistemas de registo (Hübschmann *et al.*, 2008).

A amostra contendo os analítos, provenientes de um dos métodos de extracção explicados anteriormente, consoante se trate de uma amostra líquida ou sólida é vaporizada e transportada pelo gás de arraste (Hélio) através da coluna cromatográfica. Nesta ocorre a separação dos analítos que são transportados para o MS (McNair *et al.*, 2009). Esse material eluído chegará ao MS em tempos diferentes de análise e entra na câmara de ionização que se encontra a uma pressão muito baixa, da ordem dos  $10^{-6}$  Torr (zona de vácuo), onde é bombardeado por um feixe de electrões dando lugar à formação de uma série de iões. Os iões formados são separados por campos magnéticos de acordo com a sua razão massa/carga. Esta separação é registada em gráficos de espectros de massa onde a cada ião corresponde uma intensidade e uma razão massa/carga ( $m/z$ ) (McMaster, 2008). Durante o tempo de análise são originados vários espectros de massa. Por comparação das massas moleculares e das cargas dos fragmentos obtidos é identificada a estrutura dos compostos, ou seja, é feita uma análise qualitativa da amostra. Os vários espectros obtidos são registados num único cromatograma no qual os analítos aparecem como picos com área proporcional à quantidade de analíto, permitindo fazer uma análise quantitativa da amostra (McNair *et al.*, 2009).



**Figura 5:** Esquema de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (Adaptado de Groub *et al.*, 2004)



**Figura 6:** Cromatógrafo gasoso Trace GC acoplado a um espectrômetro de massa Trace DSQ da ThermoFinnigan e respectivo amostrador automático

**II**  
**DESENVOLVIMENTO**  
**LABORATORIAL**

O desenvolvimento laboratorial desta tese teve como objectivo a implementação de dois métodos analíticos para a análise de TNT, DNT e NT em águas e solos. Este trabalho foi feito na Agência Portuguesa do Ambiente (APA), mais concretamente no Laboratório de Referência do Ambiente em colaboração com o núcleo de Química Orgânica. Inicialmente implementou-se cada método elaborando ensaios de recuperação. Posteriormente aplicou-se o método a amostras de campo recolhidas numa zona contaminada com P-NACs no Seixal.

Os ensaios de recuperação foram elaborados para verificar a exactidão dos dois métodos analíticos, extracção por SPE (*Solid Phase Extration*) e extracção por Soxhlet. Estes ensaios resultaram da adição de uma quantidade conhecida de um padrão a um meio aquoso e a um meio sólido e posterior verificação se os respectivos métodos de extracção recuperavam os analitos e em que proporção. As percentagens de recuperação dos analitos foram calculadas através da equação 1.

$$\% \text{ de Recuperação} = \frac{C_f}{C_p} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

em que:

$C_f$  é a concentração obtida por GC-MS para cada padrão em cada composto e

$C_p$  é a concentração do padrão de fortificação para o respectivo composto polinitroaromático

## 1. MATERIAIS/SOLVENTES/PADRÕES

Nos quadros 4 e 5 encontram-se todos os materiais, solventes e padrões usados no decorrer do desenvolvimento experimental de implementação dos métodos para análise de P-NACs em águas e solos.

**Quadro 4: Listagem do equipamento e materiais usados na implementação dos métodos de extracção e em análise de P-NACs em águas e solos**

<b>Materiais</b>	<b>Água</b>	<b>Solo</b>
Balança analítica	X	X
Bomba de vácuo	X	
Corrente de azoto	X	X
Balão volumétrico de 25 mL	X	
Balão volumétrico de 10 mL	X	
Balão volumétrico de 50 mL	X	
Frascos de vidro de 1000 mL	X	
Proveta graduada de 1000 mL	X	
Microseringa de 2,5 µL (SGE Analytical Science)	X	
Microseringa de 100 µL (SGE Analytical Science)	X	
Microseringa de 500 µL (SGE Analytical Science)	X	X
Tubos de ensaio de 25 mL	X	X
Pipetas de Pasteur	X	X
Vials de borosilicato	X	X
Lã de vidro	X	X
Sulfato de sódio anidro	X	X
Etiquetas	X	X
Cartuchos de extracção Porapak RDX, Sep-Pak Vac 6 cc, 500 mg (Waters Corporation)	X	
Tubos colectores	X	
ASPEC XL Gilson (“Automated Solid Phase Extraction Cartridges”)	X	
Medidor de pH, Metrohm	X	
Condutímetro, Metrohm	X	
Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa (GC-MS)	X	X
Extractores de Soxhlet		X
Cartuchos de celulose (33 x 80 mm), Whatman		X
Evaporador rotativo, Büchi R-200		X
Banho de aquecimento, Büchi B-490		X
Sistema de controlo de vácuo, Büchi B-721		X
Espátulas		X

O GC-MS usado foi um Cromatógrafo gasoso Trace GC acoplado a um espectrómetro de massa Trace DSQ da ThermoFinnigan, com hélio como gás de arraste. A coluna capilar utilizada foi uma ‘factorFour 5ms’ da Varian, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. A temperatura inicial de análise foi 100 °C durante 1 minuto. Em seguida aumentou-se a temperatura até aos 230

°C a um gradiente de 10 °C/minuto, permanecendo nessa temperatura durante 10 minutos. A temperatura do injetor era de 200 °C, a temperatura da interface era 240 °C e a temperatura da fonte era de 240 °C. A voltagem aplicada para o impacto de electrões foi de 70 eV e o modo de injeção por *Splitless*.

As seringas utilizadas para preparar os padrões foram lavadas 10 vezes com uma solução de diclorometano, para evitar eventuais contaminações. Os tubos de ensaio, balões volumétricos, frascos e copos de vidro, assim como os extractores de Soxhlet usados foram cuidadosamente lavados com solução cromossulfúrica, antes e após, a sua utilização para assegurar que o material de vidro não se encontrava contaminado.

**Quadro 5: Lista de solventes usados na implementação dos métodos de extracção e análise de P-NACs em águas e solos**

<b>Solventes</b>	<b>Água</b>	<b>Solo</b>
Acetato de etilo (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), (adquiridos à Merck com pureza superior a 99,8%)	X	
Água destilada	X	
Água Milli Q (água desionizada que foi purificada, resistividade > 18 MΩ/μS a 25 °C; Condutividade 0,054 μS/cm a 25 °C).	X	
Metanol (CH <sub>3</sub> OH), (adquiridos à J.T. Backer com pureza superior a 99,8%)	X	
Acetona (CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub> ), (adquiridos à J.T. Backer com pureza superior a 99,8%)	X	X
Diclorometano (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), (adquiridos à Merck com pureza superior a 99,8%)	X	X
Acetonitrilo (CH <sub>3</sub> CN), (adquiridos à Merck com pureza superior a 99,8%, Ultra Gradient HPLC Grade)		X
<b>Padrões</b>		
Padrões de 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2-NT e de 4-NT (adquiridos à Dr. Ehrenstorfer com pureza superior a 99%)	X	X

## 2. MÉTODO ANALÍTICO PARA AMOSTRAS DE ÁGUA

### 2.1. Preparação dos padrões

Para determinar a concentração de TNT, DNT e NT na água, implementou-se o Método 529 da Agência Americana de Protecção Ambiental (EPA) - *'Determination of Explosives and Related Compounds in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)'*, Secção 11 (Munch, 2002). Primeiro, realizaram-se ensaios laboratoriais com padrões de P-NACs e posteriormente realizaram-se ensaios com: *i*) água contaminada proveniente de um furo do Seixal com as seguintes concentrações de P-NACs: 2,4,6-TNT - 25,1 mg/L; 2,4-DNT - 4,0 mg/L; 2,6-DNT - 1,7 mg/L; 2-NT - 190 µg/L; 4-NT - 38 µg/L (amostra A) (Amaral *et al.*, 2009); *ii*) água colhida de uma torneira de abastecimento (amostra B); *iii*) água intersticial colhida de solo (amostra C).

- **Padrões de calibração de explosivos**

Os padrões da curva de calibração foram preparados através de padrões adquiridos comercialmente. Para obter as concentrações pretendidas pesou-se uma massa exacta de padrão para balões de 25 mL e adicionou-se acetato de etilo até ao menisco do balão, obtendo-se as soluções mãe,  $S_0$ . A partir das soluções  $S_0$ , prepararam-se as soluções intermédias  $S_1$  em balões de 10 mL. Este procedimento foi efectuado para todos os padrões à excepção do padrão de 2,4,6-TNT que era o único que se encontrava no estado líquido (quadro 6).

**Quadro 6: Massa e volumes das soluções padrão originais e intermédias consideradas durante a determinação das concentrações de P-NACs**

Composto	Massa (g)	Volume (mL)	Solução mãe, $S_0$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume retirado de $S_0$ (mL)	Solução Intermédia, $S_1$ ( $\mu\text{g/mL}$ )
2,4,6-TNT					100,0
2,4-DNT	0,0122	25,0	488	0,50	24,4
2,6-DNT	0,0154	25,0	616	0,50	30,8
4-NT	0,0154	25,0	616	0,50	30,8
2-NT	0,0182	25,0	728	0,40	29,1

Após obter as soluções  $S_1$ , prepararam-se 12 padrões de calibração (PC), 6 dos quais eram só de 2,4,6-TNT e os restantes 6 continham os P-NACs DNTs e NTs. Os padrões de TNT (PC1 a PC6) foram preparados em balões de 10 mL e os restantes padrões de P-NACs (PC7 a PC12) em balões de 10 mL e de 25 mL usando os volumes de  $S_1$  referidos no quadro 7 e no quadro 8. Todos os volumes foram aferidos até ao menisco do balão com acetato de etilo. As concentrações obtidas estão indicadas no quadro 9 e 10.

**Quadro 7: Volume retirado de  $S_1$  ( $\mu\text{L}$ ) para preparar os padrões de calibração PC1 a PC6 de 2,4,6-TNT**

Composto	Padrão 1 (PC1)	Padrão 2 (PC2)	Padrão 3 (PC3)	Padrão 4 (PC4)	Padrão 5 (PC5)	Padrão 6 (PC6)
2,4,6-TNT	10	10	20	50	100	200

**Quadro 8: Volume retirado de  $S_1$  ( $\mu\text{L}$ ) para preparar os padrões de calibração PC7 a PC12 de DNTs e NTs**

Composto	Padrão 7 (PC7)	Padrão 8 (PC8)	Padrão 9 (PC9)	Padrão 10 (PC10)	Padrão 11 (PC11)	Padrão 12 (PC12)
2,4-DNT	50	100	200	500	1000	1500
2,6-DNT						
4-NT						
2-NT						

**Quadro 9: Concentração dos padrões de calibração (PC) de 2,4,6-TNT**

Composto	PC1 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC2 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC3 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC4 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC5 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC6 ( $\mu\text{g/mL}$ )
2,4,6-TNT	0,04	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00

**Quadro 10: Concentração dos padrões de calibração (PC) dos DNTs e NTs**

Composto	PC7 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC8 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC9 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC10 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC11 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PC12 ( $\mu\text{g/mL}$ )
2,4-DNT	0,05	0,10	0,20	0,49	0,98	1,46
2,6-DNT	0,06	0,12	0,25	0,62	1,23	1,85
4-NT	0,06	0,12	0,25	0,62	1,23	1,85
2-NT	0,06	0,12	0,23	0,58	1,16	1,75

Após preparação dos padrões de calibração, procedeu-se à sua injeção no GC-MS (Figura 7 e 8, da Secção I, ponto 2.3). Antes da injeção de cada padrão foi injectado um branco, i.e. só solvente para verificar os valores de fundo do equipamento.

- **Padrões de Fortificação (PF)**

Para realizar os ensaios de recuperação foi necessário preparar duas novas soluções padrão denominados padrões de picagem ou de fortificação PF1 e PF2. Estas soluções foram preparadas a partir das soluções intermédias,  $S_1$  referidas anteriormente. O PF1 foi elaborado com uma concentração de aproximadamente  $0,05 \mu\text{g/mL}$  de TNT, DNT e NT e o padrão PF2 com uma concentração cerca de 20 vezes superior à do padrão PF1, ou seja  $1 \mu\text{g/mL}$ . Estas diferentes concentrações permitiram realizar ensaios de recuperação em duas concentrações distintas. Os padrões de fortificação foram feitos em acetona.

Preparação de PF1: Adicionou-se  $30 \mu\text{L}$  de solução  $S_1$  de 2,4,6-TNT e  $120 \mu\text{L}$  de solução  $S_1$  que contem os restantes P-NACs num balão de  $50 \text{ mL}$  e perpez-se o restante volume com acetona.

Preparação de PF2: Adicionou-se 100  $\mu\text{L}$  de solução  $S_1$  de 2,4,6-TNT e 400  $\mu\text{L}$  de solução  $S_1$  dos restantes explosivos num balão de 10 mL e perpez-se o restante volume com acetona.

**Quadro 11: Concentração dos padrões de fortificação (PF) de P-NACs**

<b>Composto</b>	<b>PF1 (<math>\mu\text{g/mL}</math>)</b>	<b>PF2 (<math>\mu\text{g/mL}</math>)</b>
2,4,6-TNT	0,060	1,00
2,4-DNT	0,059	0,98
2,6-DNT	0,074	1,23
4-NT	0,074	1,23
2-NT	0,070	1,16

## **2.2. Ensaio de recuperação**

- **Ensaio de recuperação com padrões de fortificação**

Prepararam-se cinco frascos de vidro com 600 mL de água destilada. Em três frascos adicionou-se 0,6 mL de PF1 e em dois frascos adicionou-se 0,6 mL de PF2. Obtiveram-se assim cinco soluções fortificadas com explosivos: PF1-1, PF1-2, PF1-3, PF2-1, PF2-2. Estes procedimentos foram repetidos até se obter sete soluções fortificadas de PF2.

A figura 7 representa o modo como foram preparados os padrões de calibração e os de fortificação referidos anteriormente.

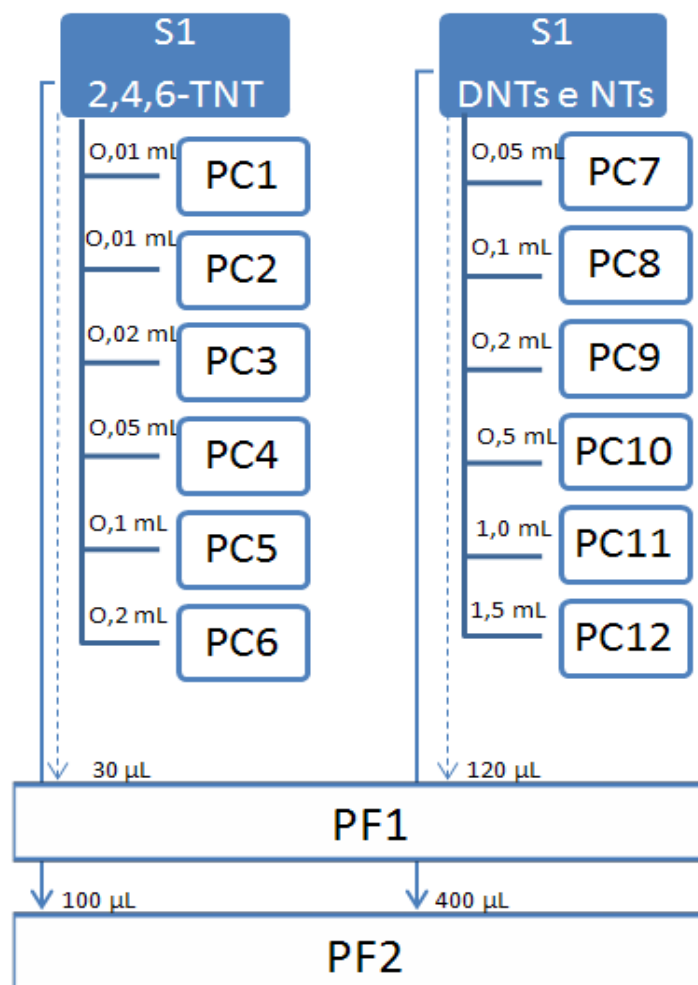


Figura 7: Esquema de preparação dos padrões de calibração (PC) e dos padrões de fortificação (PF)

Depois de fortificadas, as soluções foram extraídas por SPE (*Solid Phase Extration*), de acordo com as seguintes fases:

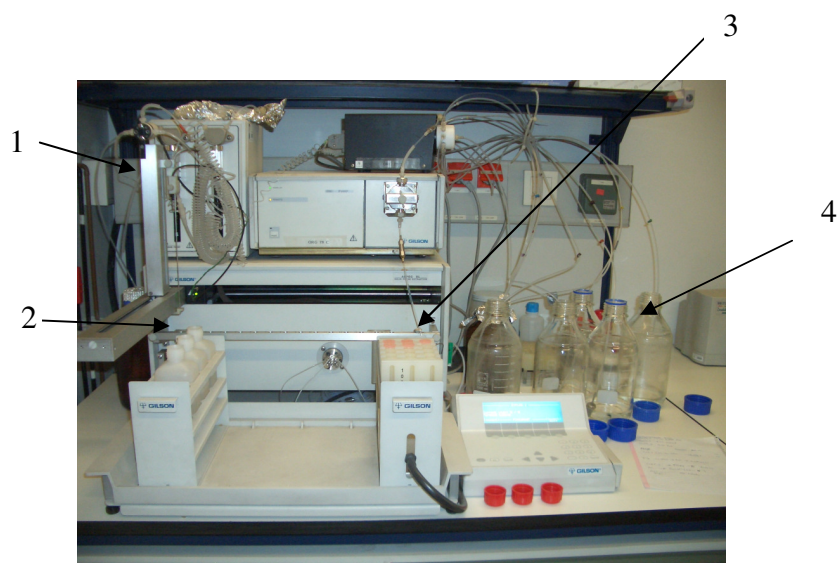
### 1º Condicionamento dos cartuchos

A fase de condicionamento foi realizada no equipamento ASPEC (*Automated Solid Phase Extraction Cartridges*) (Figura 8), que consiste num sistema automático de extração em fase sólida (ver Secção I, ponto 2.1).

De acordo com o Método 529 da EPA, os cartuchos utilizados nas extracções foram os PoraPak RDX Sep-Pak da Waters que são de polipropileno contendo 500 mg de material adsorvente, mais concretamente uma resina polimérica poli(divinilbenzeno-vinilpirrolidona) hidrofóbica (Sigma-Aldrich, 1998; Waters Corporation, 2008) e os

solventes usados foram o acetato de etilo, metanol e água Milli Q. O volume de amostra extraído foi 500 mL. Por cada ensaio preparado foi usado um cartucho, no qual foi adicionado automaticamente, 3 aliquotas de 5 mL de acetato de etilo, 3 aliquotas de 5 mL de metanol e 2 aliquotas de 10 mL de água Milli Q e 500 mL de amostra.

Os analítos presentes na solução ficaram retidos no adsorvente dos cartuchos que de seguida foram colocados numa bomba de vácuo para extrair toda a água. Os cartuchos foram depois colocados no ASPEC para eluição.



**Figura 8: Sistema automático de extracção em fase sólida por cartuchos (ASPEC)**

Legenda: 1 - Agulha; 2 - Solventes; 3 - Cartuchos; 4 – Frascos das amostras

## 2º Eluição

Nesta fase, os compostos orgânicos retidos nos cartuchos, são eluídos com 10 mL de acetato de etilo para tubos colectores que foram colocados no ASPEC por baixo de cada cartucho, posteriormente descartado. Embora se tenham tentado secar os cartuchos recorrendo à bomba de vácuo, nem sempre se conseguiu remover toda a água residual e como tal durante a eluição, esta água foi arrastada com o acetato de etilo e com os compostos presentes nos cartuchos para os tubos colectores, tendo sido necessário proceder à secagem da amostra, tal como descrito por Walsh *et al.*, (2001).

### 3º Concentração

Após extraída a água com sulfato de sódio anidro, os tubos de ensaio com os extractos (solvente mais analítos), seguiram para concentração lenta em corrente de azoto onde permaneceram por vários dias até se obter uma redução de volume para 0,5 mL. Quando necessário acrescentou-se acetato de etilo aos tubos de ensaio de modo a perfazer os 0,5 mL.

Os extractos foram depois transferidos para *vials* e analisados por GC-MS.

Na figura 9 está representado o conjunto de etapas do método analítico em amostras de água.

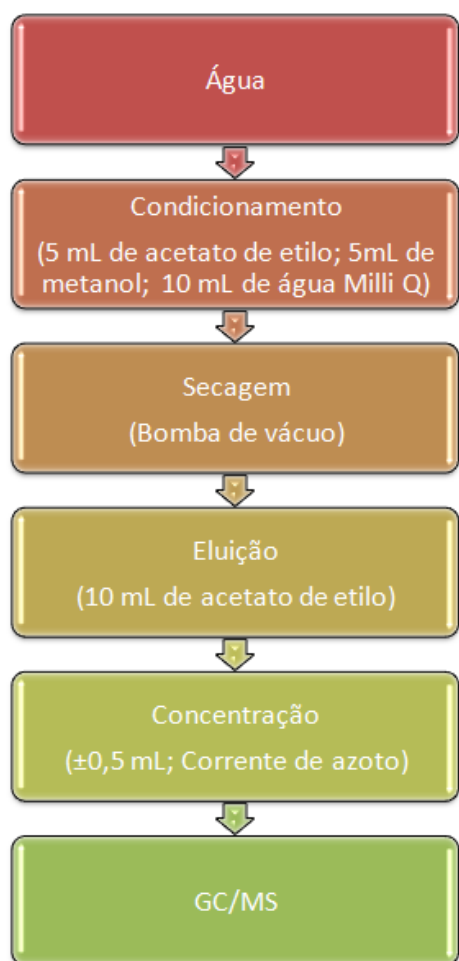


Figura 9: Esquema das etapas de análise de TNT, DNT e NT em amostras de água

- **Ensaio de amostras de campo**

Na zona do Seixal recolheu-se uma amostra de água do furo Quinta de Santa Teresinha (amostra A) que segundo Amaral *et al.*, (2009) se encontra muito contaminada com P-NACs alcançando, aproximadamente, os 31 mg/L. Para ser possível analisá-la com o método de extracção por SPE descrito anteriormente, foi necessário diluir a amostra por um factor de 1000. Prepararam-se assim quatro replicados da solução diluída que denominamos de R1 a R4, cada uma com 0,6 mL de água contaminada e 600 mL de água destilada.

Foram ainda analisadas com extracção por SPE mais duas amostras de água, uma proveniente do aquífero inferior, colhida numa torneira de abastecimento junto à casa do guarda na entrada da SPEL (amostra B) e outra de água intersticial (amostra C) retirada utilizando uma seringa e por gravitação de uma amostra de solo. Esta amostra de solo foi colhida no início da zona saturada do aquífero superficial, dentro da área da SPEL, à profundidade próxima de 850-900 cm.

Foi preparada uma solução com 600 mL da amostra B. À amostra C (57 mL) foram adicionados 543 mL de água destilada de forma a se obter os 600 mL necessários à extracção por SPE. Os resultados obtidos encontram-se no quadro 17, 18 e 19.

### **2.2.1. Resultados e discussão**

Vários autores têm vindo a aplicar a extracção por SPE como técnica de extracção de explosivos, seguida de análise cromatográfica para quantificar estes compostos em solução. Jenkins *et al.*, (1992 e 1995), Harvey *et al.*, (1996) e Walsh *et al.*, (1998) são alguns dos autores que analisaram amostras de água fortificadas e amostras de água subterrânea por SPE. À semelhança do que foi efectuado neste trabalho prático, aqueles autores usaram água Milli Q como solventes e cartuchos Porapak RDX e apenas Walsh *et al.*, (1998) usou GC para análise. Yinon (1996), optou por usar outra técnica de extracção de explosivos em solução mas usou GC-MS para análise das amostras de água com padrões de explosivos (2,4,6-TNT e isómeros do DNT).

Segundo o Método 529 da EPA, o critério de aceitação para avaliar a eficiência da extracção, estabelece que as percentagens de recuperação devem estar compreendidas entre 70-130%. Neste sentido, a selecção dos solventes e materiais usados foram tidos em conta ao longo das várias fases deste trabalho incluindo a selecção dos cartuchos,

uma vez que as propriedades químicas (polaridade, hidrofobicidade e carga) e morfológicas (tamanho das partículas, área de superfície, diâmetro do poro) do adsorvente contido no cartucho influenciam a retenção dos analitos em estudo (Daszkiewicz *et al.*, 2006).

Jenkins *et al.*, (1992) recuperou 111% de 2,4,6-TNT, 109% de 2,4-DNT, 107% de 2-NT e 104% de 4-NT. Jenkins *et al.*, (1995) também obteve boas recuperações para as amostras padrão de 2,4,6-TNT (91% e 105%). As percentagens de recuperação de 2,4,6-TNT obtidas por Harvey *et al.*, (1996) foram de  $95,0 \pm 3,4\%$  e  $100,0 \pm 2,7\%$ . Walsh *et al.*, (1998) obteve recuperações para o 2,4,6-TNT de 103%, seguido do 2,6-DNT com 100% e por fim para o 2,4-DNT de 96%.

- **Ensaio de recuperação com padrões de fortificação**

Durante a análise no GC-MS procedeu-se, em primeiro lugar, à análise individual dos padrões de 2,4,6-TNT para cada ensaio e depois os padrões dos restantes compostos em conjunto.

No quadro 12 estão registados os tempos de retenção obtidos para os diversos compostos.

**Quadro 12: Tempos de retenção médios, em minutos, dos compostos P-NACs**

Composto	Tempos de retenção (min)	
	PF1	PF2
2-NT	3,79	3,92
4-NT	4,51	4,56
2,6-DNT	7,39	7,39
2,4-DNT	8,31	8,30
2,4,6-TNT	10,17	10,15

A ordem de eluição cromatográfica foi: 2-NT, 4-NT, 2,6-DNT, 2,4-DNT e 2,4,6-TNT, como se pode verificar pelos tempos de retenção registados no quadro anterior. Nos quadros 13 e 14 estão tabeladas as concentrações obtidas por GC-MS para os diversos P-NACs analisados nos ensaios de recuperação.

**Quadro 13: Concentrações em µg/mL dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF1**

Composto	Concentração em µg/mL		
	PF1-1	PF1-2	PF1-3
2,4,6-TNT	0,05	0,04	0,05
2,4-DNT	0,05	0,05	0,07
2,6-DNT	0,06	0,05	0,06
4-NT	0,05	0,06	0,05
2-NT	0,05	0,05	0,05

**Quadro 14: Concentrações em µg/mL dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF2**

Composto	Concentração em µg/mL						
	PF2-1	PF2-2	PF2-3	PF2-4	PF2-5	PF2-6	PF2-7
2,4,6-TNT	1,019	1,078	0,949	0,968	0,984	0,939	0,710
2,4-DNT	0,930	0,947	0,864	0,698	0,794	0,726	0,315
2,6-DNT	1,188	1,140	1,099	0,917	0,974	0,914	0,993
4-NT	0,099	0,981	0,840	0,815	0,818	0,674	0,962
2-NT	0,031	0,869	0,827	0,723	0,711	0,580	0,823

Ao analisar o quadro 13 e o quadro 14 e por comparação com o quadro 11, verifica-se que as concentrações recuperadas de P-NACs são inferiores às concentrações de fortificação, com exceção no 2,4-DNT em PF1-3 e para o 2,4,6-TNT em PF2-1 e PF2-2, cujas concentrações foram superiores (quadro 11).

Sabendo as concentrações anteriores e tendo por base a equação 1, calculou-se as percentagens de recuperação dos padrões de fortificação PF expressas no quadro 15 para o PF1 e no quadro 16 para o PF2.

**Quadro 15: Percentagem de recuperação dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF1**

Composto	PF1-1	PF1-2	PF1-3	Média (%) ± Desvio Padrão
	%			
2,4,6-TNT	77	75	85	79±5
2,4-DNT	90	90	117	99±16
2,6-DNT	78	70	88	79±9
4-NT	72	77	66	72±5
2-NT	74	74	69	72±3

**Quadro 16: Percentagem de recuperação dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação PF2**

Composto	PF2-1	PF2-2	PF2-3	PF2-4	PF2-5	PF2-6	PF2-7	Média (%) ± Desvio Padrão
	%							
2,4,6-TNT	102	108	95	97	98	94	82	97±8
2,4-DNT	95	97	89	72	81	74	99	87±11
2,6-DNT	96	93	89	74	79	74	81	84±9
4-NT	8	80	68	66	66	55	58	57±23
2-NT	3	75	71	62	61	50	27	50±26

Nos ensaios PF1 as recuperações médias obtidas para cada composto foram, em percentagem, entre: 2,4,6-TNT [79±7%]; 2,4-DNT [99±16%]; 2,6-DNT [79±11%]; 4-NT [72±8%]; 2-NT [72±5%]. Em PF2 as recuperações médias, em percentagem, obtidas para cada composto estiveram compreendidas entre: 2,4,6-TNT [97±8%]; 2,4-DNT [87±13%]; 2,6-DNT [84±11%]; 4-NT [57±40%]; 2-NT [50±52%].

Neste sentido, comparando as percentagens de recuperação médias de cada composto em cada ensaio, verifica-se que o 2,4,6-TNT teve recuperações mais elevadas em PF2. Em contrapartida o 2,4-DNT obteve melhores recuperações médias em PF1, sendo as recuperações do 2,6-DNT neste padrão próximas dos restantes compostos, enquanto em PF2 são próximas apenas do 2,4-DNT. Os NTs apresentaram recuperações médias superiores em PF1. Assim, em PF1 as percentagens de recuperação médias estão todas compreendidas no limite definido pela EPA (70-130%), com o 2,4-DNT a apresentar as recuperações mais elevadas. Este padrão demonstrou resultados semelhantes e, inclusive, com boas recuperações médias de NTs. Em PF2 as recuperações médias

destes compostos foram distintas entre si e estão fora do limite referido. O composto com melhores recuperações foi o 2,4,6-TNT com os DNTs a apresentarem recuperações médias semelhantes.

As perdas de analíto verificada nos ensaios podem ser resultado de: *i*) adsorção dos analítos nas paredes dos recipientes, e/ou *ii*) extracção incompleta dos analítos, por exemplo durante os passos de separação do analíto da matriz adsorvente, devido à penetração deficiente do solvente e/ou *iii*) perdas por variação do volume sugado e/ou *iv*) evaporação aquando da etapa de evaporação em corrente de azoto.

Os NTs têm pressão de vapor e constante de Henry mais elevados que os outros explosivos analisados neste trabalho prático (quadro 2), como tal durante a fase de concentração podem ter evaporado, como observado por Alpendurada, (2000).

Entre os compostos estudados, o mais difícil de degradar é o 2,4,6-TNT. Assim, nos ensaios de PF2, o 2,4,6-TNT apresentou melhores percentagens de recuperação, seguido dos isómeros de DNT e posteriormente dos NTs. Contudo em PF1 não se verificou o mesmo, tendo sido os isómeros de DNT os compostos com melhores recuperações. Possivelmente o 2,4,6-TNT em PF1 pode ter começado a sofrer fototransformações devido à exposição de luz solar das amostras, principalmente na fase de concentração na qual estiveram expostos 3 a 4 dias.

As recuperações obtidas neste trabalho foram em geral inferiores às referidas por alguns autores. Estas diferenças nas percentagens de recuperação podem dever-se às diferenças no tipo de solventes, tipo de cartuchos e concentrações dos padrões.

- **Amostra A (Furo Quinta de Santa Teresinha)**

No quadro 17 estão tabeladas as concentrações obtidas por GC-MS para os quatro replicados (R) da amostra de água do furo Quinta de Santa Teresinha (no Seixal) após extracção por SPE.

**Quadro 17: Concentrações em mg/L de compostos P-NACs obtidas para a amostra de campo do furo Quinta de Santa Teresinha (nº 560 do ‘hot-spot’, in Amaral *et al.*, 2009)**

Compostos	Concentrações em mg/L				
	R1	R2	R3	R4	Média ± Desvio Padrão
2,4,6-TNT	15,0	18,1	14,6	14,4	15,5± 1,7
2,4-DNT	5,5	5,6	3,7	5,2	5,0 ± 0,9
2,6-DNT	5,2	4,9	3,8	4,7	4,6 ± 0,6
4-NT	-	-	-	-	-
2-NT	1,5	1,2	-	0,9	1,2 ± 0,3
<b>Total P-NACs</b>	<b>27,1</b>	<b>29,7</b>	<b>22,0</b>	<b>25,1</b>	<b>26,2± 3,5</b>

N/A – não detectado

A análise da água do furo revelou a presença de 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT e de 2-NT não tendo sido detectado o 4-NT. Esta situação pode ter sido devido à detecção deste composto abaixo do limite de detecção. Num ensaio não se conseguiu quantificar o 2-NT. Nos que se conseguiu, a concentração mais baixa detectada foi de 0,9 mg/L e mais alta de 1,5 mg/L. O 2,6-DNT, apresentou concentrações compreendidas entre 3,8 mg/L - 5,2 mg/L e o 2,4-DNT concentrações entre 3,7 mg/L - 5,6 mg/L. O 2,4,6-TNT apresentou concentrações próximas entre si, variando entre 14,4 mg/L -18,1 mg/L.

Comparando estes valores com os obtidos por Amaral *et al.*, (2009), [2,4,6-TNT - 25,1 mg/L; 2,4-DNT - 4,0 mg/L; 2,6-DNT - 1,7 mg/L; 2-NT - 0,2 µg/L; 4-NT - 0,04 mg/L], verifica-se que as concentrações agora obtidas para os isómeros de DNT e para o 2-NT são superiores, em média, 1,1 mg/L (2,4-DNT), 2,9 mg/L (2,6-DNT) e 1,0 mg/L (2-NT), enquanto, as de 2,4,6-TNT são inferiores em média, 9,6 mg/L, porém este continua a ser o contaminante com concentrações mais elevadas.

As diferenças de concentração verificada nos dois estudos para a amostra A podem ter ocorrido uma vez que o método de análise usado pode ter sido diferente. Além destes factores, considerando o espaço temporal entre os dois estudos, convém realçar que o comportamento solúvel destes compostos no meio ambiente pode justificar as diferenças de concentrações encontradas, tal como referido na introdução teórica.

Num estudo realizado por Pennington, *et al.*, (1999), foi analisada a variação da concentração de explosivos em águas subterrâneas, para compreender a distribuição destes compostos na sub-superfície com o tempo. Neste estudo, constataram que num período de 2 anos, em 9 de 11 furos realizados, pelo menos um composto diminuiu as

suas concentrações. Numa outra zona registou um aumento das concentrações de 2,4,6-TNT e de 2,4-DNT, enquanto o 2,6-DNT manteve as concentrações.

Em outro local, os mesmos autores verificaram um aumento significativo da concentração de 2,4,6-TNT num determinado furo, mas em outro, a sua concentração tinha diminuído. Houve também uma diminuição das concentrações de 2,4-DNT e ausência de 2,6-DNT.

- **Amostra B**

Esta amostra foi colhida de uma torneira de abastecimento da SPEL e presume-se que resulte de uma mistura de águas de diversos furos que captam do aquífero inferior da região e que seja utilizada pelo Homem para consumo. Como se desconhecia o grau de contaminação desta amostra, optou-se por não realizar diluições. Como o método requer 600 mL de amostra, e o colhido no campo foi de aproximadamente 1 L não foram efectuados replicados. Nela foram detectados 2,4,6-TNT, DNTs e NTs. No quadro 18 estão as respectivas concentrações.

**Quadro 18: Concentração em µg/L de compostos P-NACs na água de uma torneira, dentro da área da SPEL**

Composto	Concentração em µg/L					Total de P-NACs
	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT	4-NT	2-NT	
Concentração (µg/L)	243	1,30	3,87	0,38	0,77	<b>250</b>

Amaral *et al.*, (2009) analisou diversas amostras de água de furos para abastecimento público nesta área, e quantificou no furo JK16, 206 µg/L de 2,4,6-TNT e 4,4 µg/L de 2,6-DNT. Comparando estas concentrações com as obtidas no quadro 18, e considerando a proximidade onde as amostras foram colectadas, é possível que ambas pertençam ao mesmo foco de contaminação, pois as concentrações são semelhantes. Assim verifica-se que houve um aumento da concentração de 2,4,6-TNT e uma diminuição da concentração do 2,6-DNT em solução. A água continua a apresentar concentrações de 2,4,6-TNT bastante elevadas e inclusive concentrações superiores ao limite estabelecido pela EPA (20 µg/L, quadro 1). Como referido na fundamentação teórica, a longo prazo, a ingestão desta água pode ser prejudicial à saúde humana.

- **Amostra C**

Foram efectuadas duas sondagens para investigar a zona vadosa da SPEL (Secção III, ponto 1.1). A primeira sondagem não atingiu o nível de água e só a segunda permitiu a obtenção de uma amostra de água que representa água intersticial de um solo, à profundidade de 850-890 cm, numa lagoa de decantação. A análise efectuada permitiu detectar concentrações de 2,4,6-TNT, DNTs e NTs, cujos valores estão tabelados no quadro 19. Analisando o quadro verifica-se que todos os compostos apresentam valores de concentração muito baixos, no entanto o 2,4,6-TNT continua a ser o composto com concentração superior, enquanto os DNTs apresentam concentrações muito próximas entre si, sucedendo o mesmo com os NTs.

**Quadro 19: Concentração em µg/L de compostos P-NACs na água intersticial de uma lagoa de decantação**

Composto	Concentração em µg/L					Total de P-NACs
	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT	4-NT	2-NT	
Concentração (µg/L)	7,3	1,4	1,6	0,99	0,86	12,15

### **3. MÉTODO ANALÍTICO PARA AMOSTRAS DE SOLO**

O método implementado tem como finalidade a determinação de P-NACs presentes em matrizes sólidas, tendo sido testado em solos provenientes da zona da SPEL. A implementação do método teve por base o conjunto de Métodos SW-846 da EPA, Seção B - Método 3540C (EPA, 2007a) que contempla extração por Soxhlet (tal como descrito na Seção I, ponto 2.2) e posterior análise por GC-MS.

#### **3.1. Preparação dos ensaios de recuperação**

Inicialmente a amostra de solo é seca na estufa a 30 °C para remover toda a água. Posteriormente extraem-se os compostos orgânicos nela presentes. Para tal encheram-se até metade quatro cartuchos de celulose (33 x 80 mm), com a amostra de solo já seca, aos quais se colocou lã de vidro. Esses cartuchos foram colocados em tubos extractores de Soxhlet onde permaneceram, durante 48 horas, em lavagem com 200 mL de diclorometano.

Após essa lavagem, retirou-se 20 g de solo para um novo cartucho, colocou-se lã de vidro, colocando-o novamente num tubo extractor de Soxhlet. Posteriormente, num copo de precipitação adicionou-se aproximadamente 5 mL de acetona e 0,6 mL de padrão de fortificação PF1 (preparado no método analítico de água e cujas concentrações estão indicadas no quadro 20). Com uma pipeta de Pasteur fortificou-se o solo que já se encontrava no cartucho. Lavou-se o copo de precipitação três vezes com acetona e adicionou-se ao mesmo solo. Este procedimento foi repetido mais uma vez para um outro cartucho, obtendo-se dois ensaios denominados de PF1-4, PF1-5 e depois repetido mais 2 vezes com padrão de fortificação PF2, obtendo-se mais 2 ensaios denominados PF2-8 e PF2-9. Os quatro cartuchos foram colocados nos extractores de Soxhlet e ficaram em repouso durante 24 horas para a acetona evaporar, ficando o resíduo de P-NACs no solo a analisar.

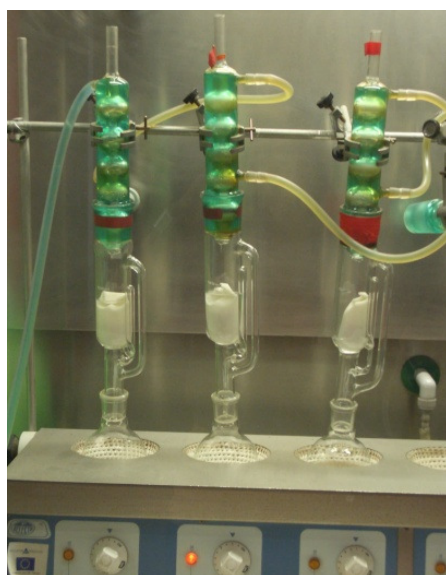
**Quadro 20: Concentração dos padrões de fortificação (PF) de compostos P-NACs**

Composto	PF1 ( $\mu\text{g/mL}$ )	PF2 ( $\mu\text{g/mL}$ )
2,4,6-TNT	0,060	1,0
2,4-DNT	0,059	0,98
2,6-DNT	0,074	1,23
4-NT	0,074	1,23
2-NT	0,070	1,16

### 3.2. Ensaios de recuperação

#### ○ **Extracção**

Após as 24 horas de repouso, procedeu-se à extracção por Soxhlet (Figura 10) dos P-NACs nos solos dos ensaios PF1-4, PF1-5, PF2-8, PF2-9 durante 48 horas, utilizando uma solução de 250 mL a 300 mL de acetonitrilo, tal como descrito na Secção I, ponto 2.2.



**Figura 10: Extracção de compostos P-NACs dos solos contidos no interior dos cartuchos**

#### ○ **Evaporação**

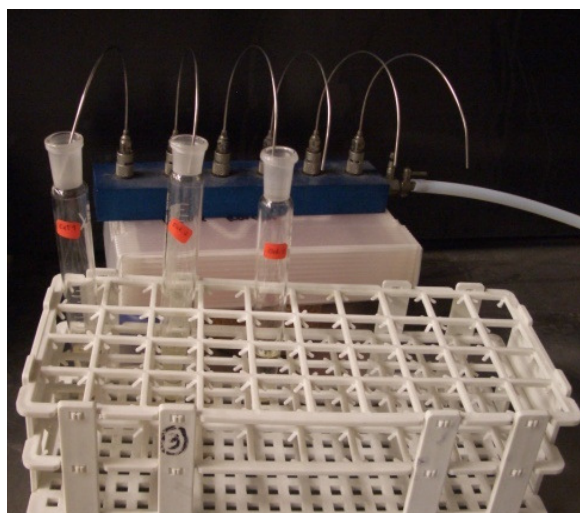
Os quatro extractos obtidos foram em seguida concentrados no evaporador rotativo, em banho de aquecimento, com um sistema de controlo de vácuo (figura 11) e mantidos à Temperatura de 60 °C e à Pressão de 245 mbar. Isto permitiu evaporar o acetonitrilo de cada ensaio até um volume final de amostra de cerca de 2 mL.



**Figura 11: Evaporação do acetonitrilo no evaporador rotativo**

○ **Concentração**

Os extractos obtidos foram transferidos para tubos de ensaio com uma pipeta de Pasteur. Aí permaneceram a concentrar em corrente de azoto (figura 12) até perfazer um volume final de 0,5 mL. Os extractos foram depois transferidos para *vials* e analisados por GC-MS.



**Figura 12: Concentração dos extractos em corrente de azoto**

A figura 13 representa as etapas do método analítico em amostras de solo.

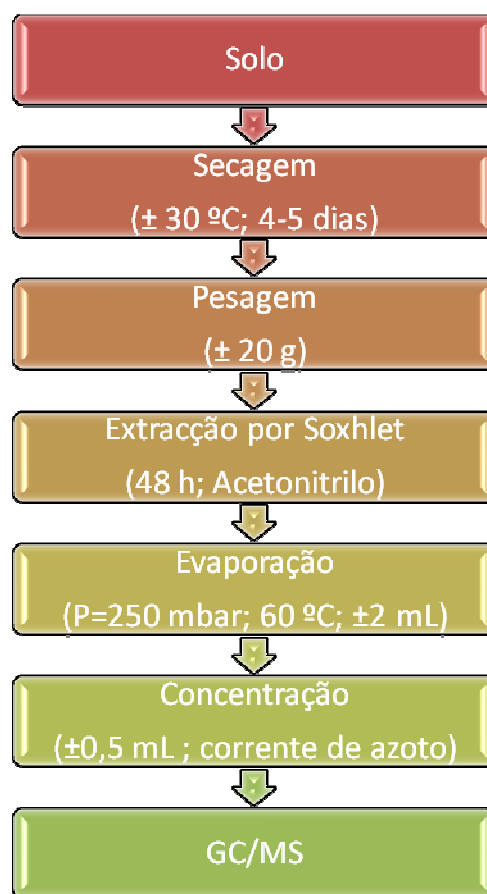


Figura 13: Esquema das etapas de análise de TNT, DNT e NT em amostras de solo

### 3.2.1. Resultados e discussão

No quadro 21 estão indicadas as concentrações dos ensaios de recuperação para os solo após análise por GC-MS e no quadro 22 as percentagens de recuperação obtidas através da equação 1.

**Quadro 21: Concentrações em µg/mL dos compostos P-NACs para os ensaios de recuperação de PF1 e de PF2**

Composto	Concentrações em µg/mL			
	PF1-4	PF1-5	PF2-8	PF2-9
2,4,6-TNT	0,070	0,065	0,90	0,96
2,4-DNT	0,068	0,070	0,88	0,80
2,6-DNT	0,089	0,080	0,97	0,88
4-NT	0,082	0,086	0,99	0,97
2-NT	0,080	0,065	1,0	0,92

**Quadro 22: Percentagens de recuperação obtidas de compostos P-NACs nos ensaios de recuperação de PF1 e de PF2**

Composto	PF1-4	PF1-5	Média (%) ± Desvio Padrão	PF2-8	PF2-9	Média (%) ± Desvio Padrão
	%			%		
2,4,6-TNT	117	108	113 ± 6	90	96	93 ± 4
2,4-DNT	115	119	117 ± 3	90	82	86 ± 6
2,6-DNT	120	108	114 ± 8	79	71	75 ± 6
4-NT	111	116	114 ± 4	80	79	80 ± 1
2-NT	114	93	104 ± 15	86	79	83 ± 5

Nos ensaios PF1 as recuperações médias obtidas para cada composto foram entre: 2,4,6-TNT (113±6%); 2,4-DNT (117±2%); 2,6-DNT (114±8%); 4-NT (114±3%); 2-NT (104±14%). Nos ensaios PF2 as recuperações médias obtidas para cada composto estiveram compreendidas entre: 2,4,6-TNT (93±5%); 2,4-DNT (86±7%); 2,6-DNT (75±8%); 4-NT (80±1%); 2-NT (83±6%).

Dos resultados obtidos no quadro 22 verifica-se que as recuperações obtidas para todos os ensaios, mesmo em gamas de concentração diferentes, estão compreendidas no limite 70-130%, definido no Método SW-846, Secção B, Método 8270D (EPA, 2007b), evidenciando a capacidade do método para extrair estes compostos de matrizes sólidas, mais concretamente do solo.

### **III**

# **DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS POLI-NITROAROMÁTICOS NA ZONA VADOSA DO SEIXAL**

Este capítulo visa o estudo da distribuição vertical e horizontal dos P-NACs no solo da zona vadosa de uma lagoa de decantação de águas residuais, contendo aqueles compostos na área da SPEL.

## **1. MATERIAIS/PADRÕES**

- **Material usado nas amostragens**
  - Material de sondagens
  - Sacos de polietileno
  - Frascos de vidro;
  - Enxada;
  - Luvas de nitrilo;
  - Etiquetas;
  - Marcadores.
  
- **Determinação de porosidade das amostras em laboratório**
  - Copo de plástico de 100 mL;
  - Cadinhos;
  - Balança analítica;
  - Estufa;

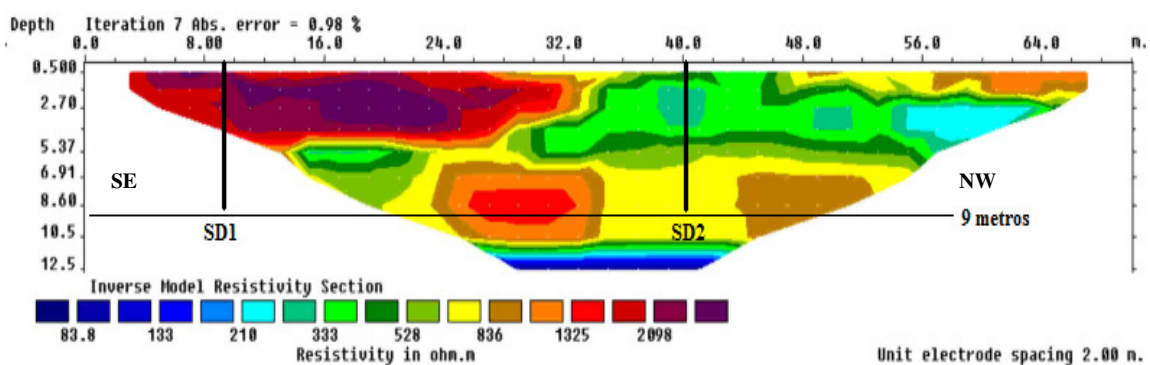
## **2. AMOSTRAGENS**

Foram realizadas duas sondagens (SD1 e SD2), no interior de uma lagoa de decantação de águas residuais da SPEL, com a finalidade de compreender a distribuição vertical do 2,4,6-TNT, DNTs e NTs desde a superfície, na zona vadosa (i.e. não saturada), até ao nível da água da zona saturada. As sondagens foram realizadas pela divisão de sondagens do LNEG, a primeira a 14/12/2010 e, a segunda, a 16/12/2010. A figura 14 ilustra o local onde SD1 e SD2 foram efectuadas. A 16/12/2010 foram realizados duas sondagens suplementares (S1 e S2) com o intuito de compreender a distribuição horizontal destes compostos no solo.



**Figura 14:** Área da lagoa de decantação (delimitação a amarelo), tanques de decantação de águas residuais e pontos amostrados (círculos azuis: sondagens) (Extraído de Google mapas, 2010)

A escolha da lagoa teve por base um perfil de geofísica (figura 15) (Khalil, M. e Ramalho, E., Comunicação Pessoal, 2011). Esse perfil mostrou uma heterogeneidade no sinal eléctrico recebido que pode estar relacionada com a presença de P-NACs.



**Figura 15:** Perfil de geofísica da lagoa de decantação da SPEL (Khalil, M. & Ramalho, E. comunicação pessoal, 2011)

Foram colhidas várias amostras de solo a intervalos regulares de profundidade para análise de P-NACs, assim como a presença de outros compostos orgânicos, pH, microbiologia, granulometria, porosidade, resistividade e química elementar. Neste

trabalho prático apresentam-se os resultados referentes à porosidade e à contaminação de P-NACs.

No quadro 23 estão indicadas as profundidades médias a que se efectuaram as recolhas de amostra de SD1 e de SD2. As sondagens estavam distanciadas cerca de 31 m com uma diferença de cota máxima de 30 cm. Depois de se ter desprezado os primeiros 5 cm de solo, com uma pá em aço inoxidável, escavou-se um buraco até aos 35 cm de profundidade de onde se recolheu uma amostra de solo. A partir desta profundidade as recolhas foram efectuadas directamente do trado aproximadamente a cada 100 cm perfurados, sendo que cada amostra representa um intervalo integrado de cerca de 30 cm. Nas figuras 16 e 17 está assinalada a profundidade a que se retirou as amostras no trado. Cada sondagem foi realizada até aos 9 m de profundidade. Em SD1, o trado ficou bloqueado, tendo-se cessado a perfuração aos ~8 m de profundidade. Em SD2, o furo colapsou aos quase 9 m de profundidade quando alcançou o nível freático.

**Quadro 23: Profundidades amostradas para análise de compostos P-NACs e determinação laboratorial da porosidade máxima nas sondagens SD1 e SD2.**

Profundidade média (cm)		SD1		SD2	
		P-NACs	Porosidade	P-NACs	Porosidade
<b>0</b>	18				
	65				
	73				
	80				
<b>100</b>	85				
	174,5				
	175				
	177				
<b>200</b>	180				
	250				
	273				
	275				
<b>300</b>	362,5				
	365				
	372,5				
	380				
<b>400</b>	445				
	475				
	475,5				
	477,5				
<b>500</b>	559				
	562				
	575				
<b>600</b>	645				
	670,5				
	677,5				
<b>700</b>	770				
	775				
	778,5				
<b>800</b>	870				
	872				
	875				
	876				

A recolha das amostras no trado foi feita manualmente, utilizando luvas de nitrilo, para evitar a contaminação das mesmas durante a sua recolha e passagem para os respectivos recipientes (figura 17). Houve ainda o cuidado de minimizar a recolha de solo que estivesse em contacto com o ferro do trado, de forma a não criar condições diferentes das existentes em profundidade. As amostras para análise de 2,4,6-TNT, DNTs e NTs foram colocadas em frascos de vidro devidamente identificados com o número da sondagem e profundidade correspondente.



**Figura 17: Trado com solo (seta vertical representa os 30 cm onde se colheu amostras no trado ao longo dos 900 cm de sondagem)**



**Figura 16: Recolha de amostra de solo com luvas de nitrilo**

Os frascos com as amostras de solo para análise foram colocados em mini arcas frigoríficas a aproximadamente 6 °C e transportadas para a APA.

Para detalhar a variação horizontal dos P-NACs no solo, realizaram-se duas sondagens suplementares. Estas localizaram-se próximo de SD2, na zona não saturada, espaçadas aproximadamente 210 cm. Estas sondagens alcançaram uma profundidade de 150 cm, tendo-se amostrado ambas aos 95-100 cm de profundidade.

Também estas duas amostras foram levadas para a APA onde foram congeladas até a realização das análises laboratoriais.

- **Determinação da porosidade da zona vadosa**

A porosidade das amostras colhidas em SD1 e SD2 foi determinada a partir de nove amostras para cada sondagem representando nove profundidades. Para tal encheu-se um copo de plástico de 100 mL com a amostra, transferiu-se para um cadinho e procedeu-se à pesagem numa balança analítica. Este procedimento foi repetido para as nove amostras de SD1 e de SD2, registando-se as respectivas massas de solo húmido ( $m_i$ ). Secaram-se as amostras numa estufa a 90 °C e pesou-se as massas de solo seco ( $m_f$ ). A humidade do solo, isto é, o conteúdo em água ( $m_{\text{água}}$ ) foi calculado a partir da diferença de peso encontrada e as % do conteúdo em água através da equação 2. Os resultados obtidos estão registados no quadro 24.

$$m_{\text{água}} (\%) = \frac{m_{\text{água}} (\text{g})}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$m_{\text{água}}$  - Conteúdo em água

$m_i$  - Massas de solo húmido (g)

**Quadro 24: Conteúdo em água para cada profundidade amostrada de SD1 e de SD2**

SD1					SD2				
Profundidade (cm)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$m_{\text{água}}$ (g)	$m_{\text{água}}$ (%)	Profundidade (cm)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$m_{\text{água}}$ (g)	$m_{\text{água}}$ (%)
0-35	217,70	212,89	4,81	2,21	30-100	215,21	207,51	7,70	3,58
60-100	206,42	202,63	3,79	1,84	150-200	239,28	231,24	8,04	3,36
155-185	224,17	215,41	8,76	3,91	200-300	231,32	223,77	7,55	3,26
355-375	221,43	211,35	10,08	4,55	370-390	205,66	197,01	8,65	4,21
460-495	214,66	201,64	13,02	6,07	400-490	233,72	228,30	5,42	2,32
560-590	209,75	199,31	10,44	4,98	535-589	220,00	216,00	4,00	1,82
655-686	227,89	222,05	5,84	2,56	600-690	216,14	211,42	4,72	2,18
745-795	231,45	221,88	9,57	4,13	760-790	236,50	229,60	6,90	2,92
844-900	249,65	236,66	12,99	5,20	850-890	336,42	305,31	31,11	9,25

Colocou-se uma amostra do solo seco no copo de plástico, pesou-se ( $m_{\text{total}}$ ) numa balança e registou-se o volume total ( $V_{\text{total}}$ ) que a amostra ocupava no copo. Sabendo o peso do copo vazio (15,95 g), determinou-se a massa da amostra de solo ( $m_{\text{amostra}}$ ) pela

diferença de pesos. Conhecendo a densidade média das rochas (2,65 g/cm<sup>3</sup>), a massa de amostra e aplicando a equação 3, foi possível calcular o volume da amostra (V).

$$V = \frac{m_{amostra}}{\rho} \quad (\text{Eq. 3})$$

$\rho$ - Densidade média das rochas (g/cm<sup>3</sup>)

$m_{amostra}$  - Massa de amostra de solo (g)

V - Volume da amostra (cm<sup>3</sup>)

Por fim, a porosidade foi calculada de acordo com a equação 4.

$$n = \left( \frac{V_{total} - V}{V_{total}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

$n$  - Porosidade efectiva (%)

$V_{total}$  - Volume total de amostra no copo (mL)

V - Volume da amostra (cm<sup>3</sup>)

Efectuou-se estes procedimentos para as nove amostras de solo da sondagem SD1 e da SD2 e registou-se os valores obtidos no quadro 26 e 27, respectivamente.

#### Cálculo do erro da porosidade:

O cálculo do erro da porosidade foi determinado através da equação 5, onde

$$\Delta_n = n \times \left[ \sqrt{\left( \frac{e_{balança}}{m_{total}} \right)^2 + \left( \frac{e_{copo}}{V_{total}} \right)^2} \right] \quad (\text{Eq. 5})$$

$\Delta_n$ - Erro da porosidade (%)

$n$  - Porosidade efectiva (%)

$m_{total}$ - Massa total da amostra no copo (g)

$V_{total}$  - Volume total de amostra no copo (mL)

Como o valor do erro da balança e do copo eram  $e_{balança} = 0,1 \text{ g}$  e  $e_{copo} = 0,75 \text{ mL}$  procedeu-se ao cálculo do erro para cada uma das nove amostras de solo de SD1 e de SD2 e registou-se os valores obtidos nos quadros 25 e 26.

**Quadro 25: Parâmetros determinados em cada profundidade amostrada em SD1 durante a determinação da porosidade de cada amostra**

SD1						
Profundidade (cm)	$m_{total}$ (g)	$V_{total}$ (mL)	$m_{amostra}$ (g)	$V$ (cm <sup>3</sup> )	$n$ (%)	$\Delta_n$ (%)
0-35	109,90	65	93,95	35,45	45	0,5
60-100	119,18	60	103,23	38,95	35	0,4
155-185	125,84	75	109,89	41,47	45	0,4
355-375	118,06	80	102,11	38,53	52	0,5
460-495	109,14	70	93,19	35,17	50	0,5
560-590	106,27	75	90,32	34,08	55	0,5
655-686	118,86	70	102,91	38,83	45	0,5
745-795	117,61	70	101,66	38,36	45	0,5
844-900	136,01	95	120,06	45,31	52	0,4
<b>Média</b>	<b>117,87</b>				<b>47</b>	

**Quadro 26: Parâmetros determinados em cada profundidade amostrada em SD2 durante a determinação da porosidade de cada amostra**

SD2						
Profundidade (cm)	$m_{total}$ (g)	$V_{total}$ (mL)	$m_{amostra}$ (g)	$V$ (cm <sup>3</sup> )	$n$ (%)	$\Delta_n$ (%)
30-100	113,34	65	97,39	36,75	43	0,5
150-200	136,08	85	120,13	45,33	47	0,4
200-300	124,74	80	108,79	41,05	49	0,5
370-390	110,7	70	94,75	35,75	49	0,5
400-490	132,72	80	116,77	44,06	45	0,4
535-589	117,04	60	101,09	38,15	36	0,5
600-690	124,98	70	109,03	41,14	41	0,4
760-790	133,64	75	117,69	44,41	41	0,4
850-890	158,49	100	142,54	53,79	46	0,3
<b>Média</b>	<b>127,97</b>				<b>44</b>	

- **Determinação do pH e da Condutividade Eléctrica**

Ao efectuar a sondagem SD2, à profundidade de 850-890 cm, chegou-se ao nível de água do aquífero freático. Por isso foi possível recolher uma amostra de água intersticial para medição de pH e da condutividade eléctrica. Assim, com uma seringa de vácuo, foi retirado da amostra de solo correspondente àquela profundidade cerca de 70 mL de água intersticial que foi armazenada num frigorífico desde o dia em que foi recolhida até ao momento de análise.

Os resultados obtidos foram pH=4,22 e CE=2700  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , sendo ambos os parâmetros semelhantes aos medidos por Amaral *et al.*, (2009) nas águas mais contaminadas junto à SPEL ('hot-spot'), tal como se pode verificar no quadro 3 da fundamentação teórica.

- **Distribuição vertical e horizontal de P-NACs**

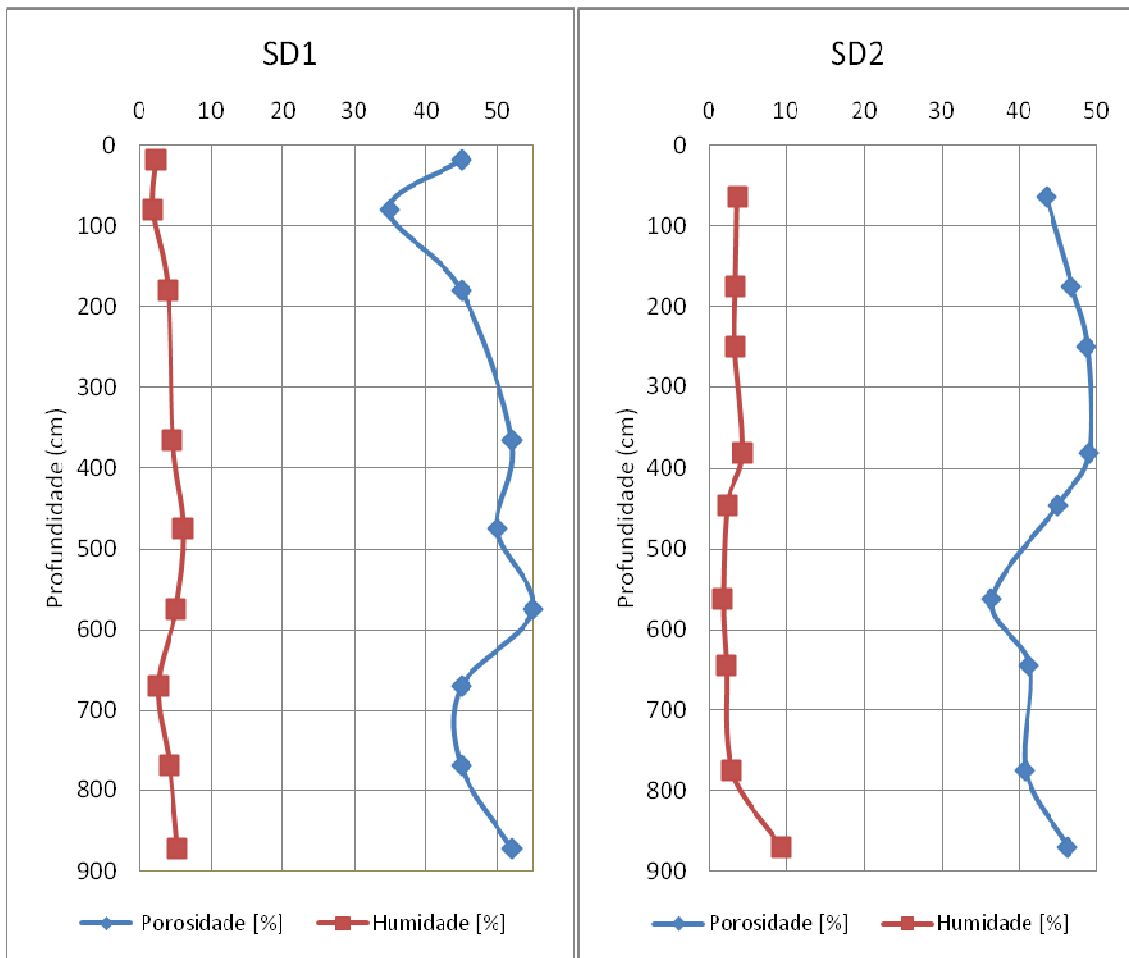
As amostras de solo identificadas no quadro 23 e as amostras das sondagens suplementares foram analisadas de acordo com o descrito na metodologia para implementação de método em solos. Neste sentido, o esquema da figura 13, Secção II, ponto 3.2, representa as etapas realizadas na análise das amostras de campo.

Foram ainda realizados brancos, i.e. amostras sem padrão de P-NACs, só com solvente, para averiguar se efectivamente o que estávamos a quantificar eram os P-NACs das amostras ou se poderiam estar a ocorrer eventuais contaminações do material ou do equipamento GC-MS. O objectivo é controlar os resultados analíticos do equipamento que, quando contaminado, poderá dar erros de leitura nas concentrações das amostras seguintes.

## **2.1. Resultados e discussão**

- Porosidade máxima

A variação vertical da porosidade determinada para os solos das sondagens SD1 e SD2 pode ser visualizada na figura 18. Verifica-se que o conteúdo em água e a porosidade do solo apresentam comportamentos semelhantes com o aumento da profundidade.



**Figura 18: Gráfico do conteúdo em água e porosidade com a profundidade média em SD1 e SD2**

Analisando as curvas de SD1 do gráfico anterior, no intervalo mais superficial, 0-100 cm, há uma diminuição do conteúdo em água e da porosidade, seguida de um aumento de ambos os parâmetros até cerca dos 400 cm. A partir desta profundidade os dois parâmetros apresentam um comportamento oposto até aos 600 cm, sendo que no intervalo dos 700-900 cm os parâmetros aumentam novamente.

O conteúdo em água e a porosidade nos intervalos mais superficiais, 0-100 cm, atingem os valores mínimos ( $m_{\text{água}} = 1,84\%$  e  $n = 35\%$ , respectivamente). Aos 560-590 cm a porosidade atinge valores máximos ( $n = 55\%$ ) enquanto o conteúdo em água é máximo aos 460-495 cm e aos 844-900 cm ( $m_{\text{água}} = 6,07\%$  e  $m_{\text{água}} = 5,20\%$ , respectivamente).

Esta análise está de acordo com o observado durante a realização de SD1 onde se verificou que as amostras de solo eram maioritariamente de areia, existindo na camada mais profunda areia com maior quantidade de água.

Observando a curva da porosidade em SD2, verifica-se que esta tende a aumentar até aos 390 cm, onde atinge uma porosidade máxima de 49%. Em seguida diminui significativamente até aos 589 cm onde alcança a porosidade mínima obtida nesta sondagem (n=36%). Após algumas variações, nos últimos 100 cm de profundidade a porosidade aumenta novamente.

Analisando a curva do conteúdo em água nesta sondagem, verifica-se que este aumenta até ao intervalo 370-390 cm e a partir deste diminui até ao intervalo 760-790 cm onde, posteriormente, aumenta significativamente até à profundidade máxima 850-890 cm. Esta distribuição está de acordo com o que foi observado localmente durante a sondagem SD2, onde se verificou que as camadas superficiais eram constituídas por areia com alguma argila, e à medida que a profundidade aumentava, identificou-se alguma água, assim como seixos. Nas amostras mais profundas verificou-se um aumento significativo do conteúdo em água indicando a intersecção do nível freático. Neste sentido a quantidade em água mínima obtida foi no intervalo 535-589 cm correspondendo a 1,82% e a amostra com maior quantidade de água foi a dos 850-890 cm cujo valor foi de 9,25%.

De um modo geral, a porosidade e o conteúdo em água em SD1 e em SD2, tendem a aumentar com a profundidade. A quantidade de água varia ao longo da profundidade, variação esta que pode ser devida a variações sazonais de temperatura, precipitação e evaporação e à variabilidade vertical de factores como a composição mineralógica, textura, estrutura e permeabilidade do solo, que condicionam a percolação. Estas diferenças proporcionam condições distintas para cada profundidade em ambas as sondagens, influenciando a distribuição da água.

No entanto houve pontos em que a porosidade teve tendência a diminuir com a profundidade, possivelmente devido a alterações da composição mineralógica e da compactação.

Solos arenosos e argilosos são muito porosos, no entanto, ao contrário de um solo arenoso, os argilosos retêm grandes volumes de água por volume de material mas não a libertam facilmente, o que pode justificar o aumento da quantidade de água no intervalo 400-500 cm em SD1, 300-400 cm em SD2 e dos 700-900 cm em SD1 e SD2. Esta característica pode evidenciar que solos mais argilosos existem a estas profundidades, facto que será confirmado nas análises granulométricas, mineralógicas e químicas que estão em curso. Em SD1, no intervalo 500-600 cm, ocorre uma ligeira diminuição do

conteúdo em água, no entanto, verifica-se um aumento acentuado da porosidade, sendo o seu valor característico de solos argilosos.

- **Distribuição vertical de P-NACs**

A extracção de 2,4,6-TNT e de outros P-NACs por Soxhlet foi utilizada por Jenkins *et al.*, (1987), Ainsworth *et al.*, (1993), Williford *et al.*, (1999). Ainsworth *et al.*, (1993). Estes autores extraíram amostras de solo com metanol, enquanto os outros autores usaram o solvente acetone.

Para analisar as amostras de solo recolhidas na SPEL, depois de extraídas foi necessário diluir algumas amostras de forma a não ultrapassarem os limites da curva de calibração do GC. Durante a fase de análise foram injectados, entre algumas amostras, brancos de solvente não tendo sido detectadas contaminação entre amostras, provenientes por exemplo, por contaminação do equipamento. Nos quadros 27 e 28 estão tabelados as concentrações ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) obtidas de cada composto analisado no solo da área em estudo.

Verificou-se que em SD1, a concentração mais elevada de 2,4,6-TNT,  $1,6\text{E}+3 \mu\text{g}/\text{kg}$ , encontrou-se aos 876 cm de profundidade, enquanto a sua concentração mínima,  $1,8\text{E}+2 \mu\text{g}/\text{kg}$ , foi registada à profundidade média 670,5 cm. Em SD2, a concentração máxima de 2,4,6-TNT registou-se aos 73 cm,  $6,8\text{E}+3 \mu\text{g}/\text{kg}$ , e a concentração mínima,  $59 \mu\text{g}/\text{kg}$ , aos 775 cm.

O 2,6-DNT em SD1 apresenta uma concentração máxima de  $281 \mu\text{g}/\text{kg}$  aos 18 cm e uma concentração mínima de  $24 \mu\text{g}/\text{kg}$  aos 670,5 cm. Em SD2, aos 73 cm registou-se a concentração máxima de  $1,2\text{E}+2 \mu\text{g}/\text{kg}$ , enquanto a concentração mínima detectada foi  $6 \mu\text{g}/\text{kg}$  aos 775 cm.

Aos 18 cm e aos 73 cm registaram-se as concentrações máximas de 2,4-DNT no solo, ou seja,  $1,4\text{E}+2 \mu\text{g}/\text{kg}$  em SD1 e de  $97 \mu\text{g}/\text{kg}$  em SD2, respectivamente. As concentrações mínimas foram de  $15 \mu\text{g}/\text{kg}$  aos 670,5 cm em SD1 e de  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ , aos 775 cm em SD2.

**Quadro 27: Concentração em µg/kg de compostos P-NACs nos solos em SD1 da zona vadosa de uma lagoa na SPEL**

Concentração em µg/kg					
SD1					
Profundidade (cm)	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT	4-NT	2-NT
0-35	1,1E+3	1,4E+2	2,8E+2	6	22
80-90	6,1E+2	48	83	2	2
164-185	1,3E+3	74	73	5	11
260-286	7,1E+2	35	1,1E+2	5	11
355-390	3,8E+2	54	1,0E+2	4	10
464-487	9,6E+2	37	59	5	8
560-590	8,0E+2	79	34	9	12
655-686	1,8E+2	15	24	3	10
767-790	9,4E+2	32	51	4	10
864-888	1,6E+3	36	36	3	6
<b>Total</b>	<b>8,6E+3</b>	<b>5,5E+2</b>	<b>8,5E+2</b>	<b>46</b>	<b>1,0E+2</b>

**Quadro 28: Concentração em µg/kg de compostos P-NACs nos solos em SD2 da zona vadosa de uma lagoa na SPEL**

SD2					
Profundidade (cm)	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT	4-NT	2-NT
0-35	1,9E+3	82	1,2E+2	7	16
80-90	6,8E+3	97	1,2E+2	7	10
164-185	1,3E+3	24	77	3	5
260-286	6,7E+2	22	42	3	9
355-390	2,7E+3	67	86	46	42
464-487	9,6E+2	18	29	2	4
560-590	9,4E+2	19	38	2	14
655-686	9,6E+2	18	29	2	4
767-790	59	10	6	2	8
864-888	3,8E+2	16	14	2	4
<b>Total</b>	<b>1,7E+4</b>	<b>3,7E+2</b>	<b>5,6E+2</b>	<b>78</b>	<b>1,2E+2</b>

Observando os quadros 27 e 28 verifica-se que a concentração mínima do 4-NT em ambas as sondagens foi de 2 µg/kg. Em SD1, surgiu aos 85 cm e, em SD2, aos 475 cm mantendo-se constante até à profundidade máxima alcançada nesta sondagem. A concentração máxima deste composto foi 9 µg/kg, aos 575 cm em SD1 e, 46 µg/kg, aos 362,5 cm em SD2.

Verifica-se que a concentração mínima do 2-NT foi de 2 µg/kg, aos 85 cm em SD1 e, 4 µg/kg aos 475 cm, 677,5 cm e 875 cm, em SD2. A concentração máxima deste

composto ocorreu aos 18 cm em SD1 e é de 22 µg/kg, enquanto que em SD2, ocorreu aos 362,5 cm e é de 42 µg/kg.

Com base nos quadros anteriores realizou-se os gráficos seguintes (Figura 19 à Figura 26).

- **2,4,6-TNT**

Comparando a distribuição do 2,4,6-TNT em SD1 e em SD2 (figura 19), verifica-se que é muito irregular variando com a profundidade, sendo de um modo geral, oposta em ambas as sondagens. Enquanto em SD1, a concentração deste composto tende a diminuir nos intervalos 0-100 cm, 200-400 cm e aos 500-700 cm, em SD2, nestes intervalos, acontece precisamente o oposto, com excepção aos 200-300 cm que também diminui. Um aspecto semelhante localiza-se aos 800-900 cm, onde se verifica um aumento da concentração de 2,4,6-TNT em ambas as sondagens.

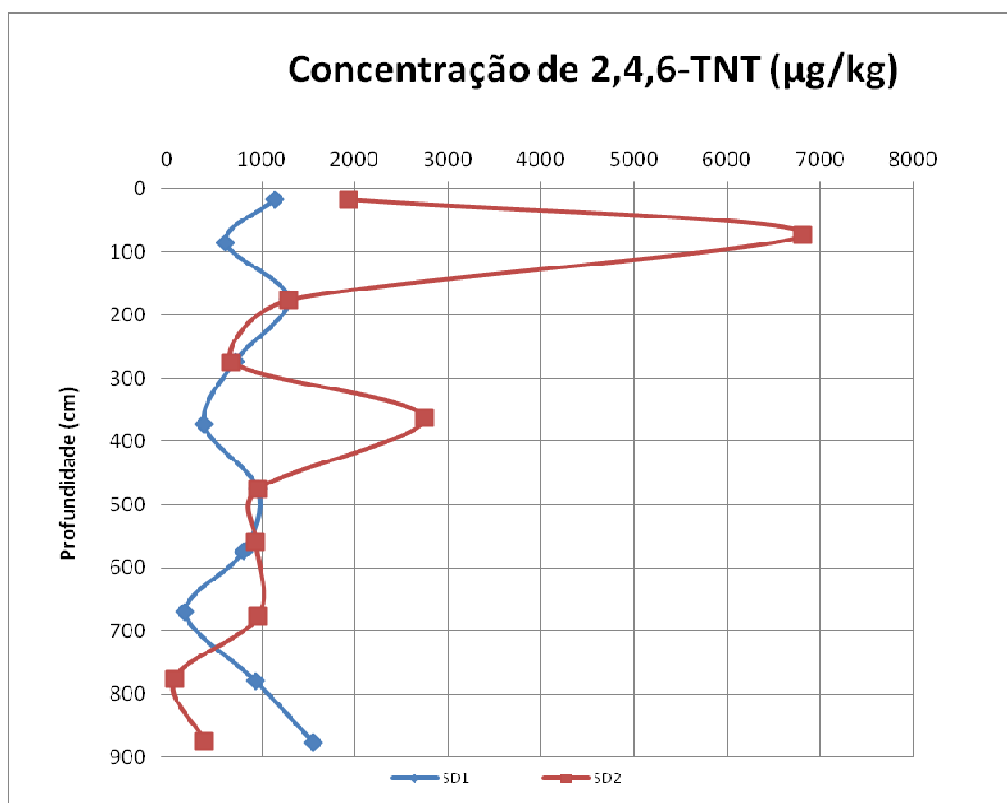
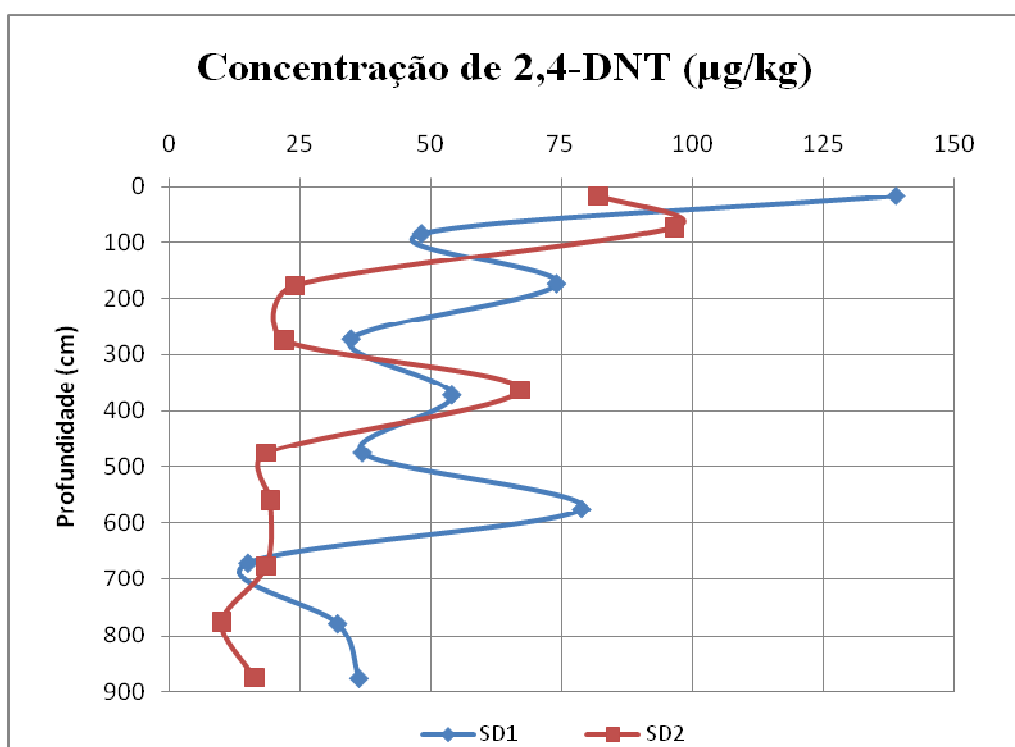


Figura 19: Concentração em µg/kg de 2,4,6-TNT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2

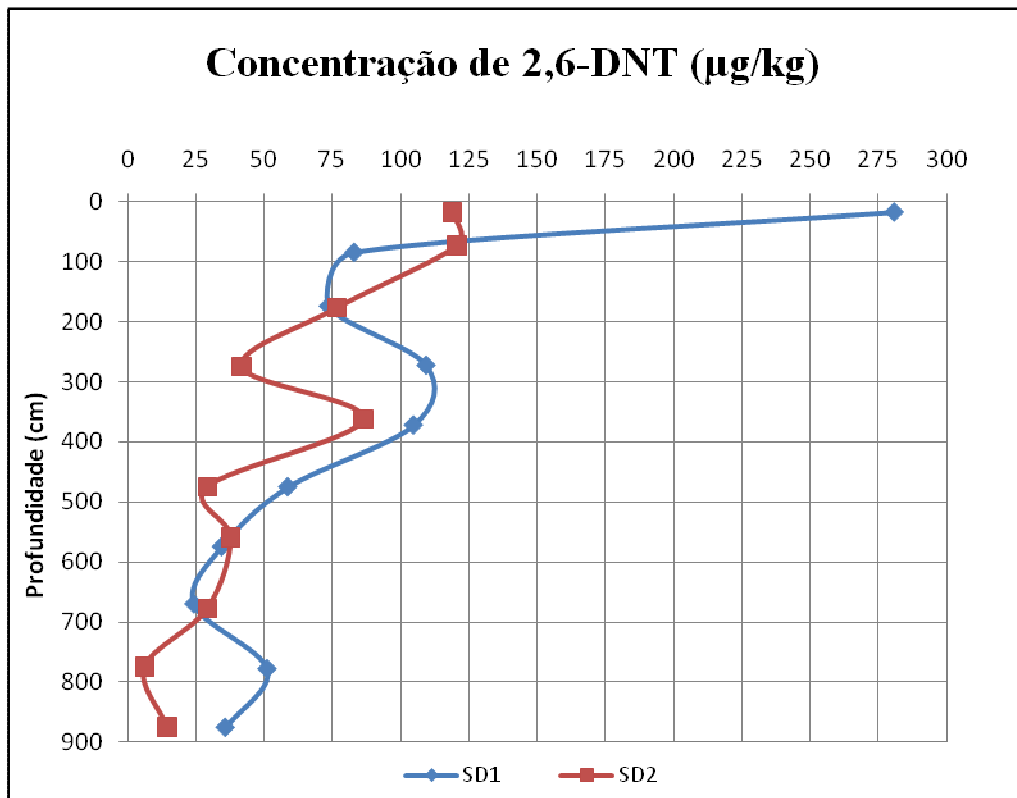
Em SD1, a concentração de 2,4,6-TNT mais elevada foi detectada nas camadas de solo mais profundas, porém existem quantidades bastante elevadas deste composto na superfície, assim como em SD2.

- **DNT**

Comparando a figura 20 e 21, verifica-se que os isômeros de DNT, em SD2 têm um comportamento semelhante ao longo dos 900 cm amostrados, ou seja, dos 0-100 cm estes compostos tendem a ter as concentrações mais elevadas desta sondagem, porém com o aumento da profundidade há tendencialmente um decréscimo, atingindo concentrações mínimas no intervalo 700-800 cm. Também se verifica que aos 300-400 cm há um aumento das concentrações de ambos os compostos nesta sondagem.



**Figura 20:** Concentração em  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de 2,4-DNT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2



**Figura 21: Concentração em µg/kg de 2,6-DNT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2**

No entanto, o mesmo não acontece em SD1 onde estes 2 compostos têm comportamentos praticamente opostos, embora também atinjam concentrações máximas nos primeiros 100 cm e as concentrações mínimas no intervalo 700-800 cm.

É possível observar que a concentração do 2,6-DNT (figura 21) em SD1 e SD2 tem tendência a diminuir com a profundidade e que a do 2,4-DNT (figura 20) em SD2 e SD1 também tem tendência para diminuir, no entanto em SD1 a sua variação é muito irregular, atingindo inclusive uma segunda concentração máxima em 500-600 cm.

- NT

Observando as figuras 22 e 23, e comparando o comportamento do 2-NT com o 4-NT em SD2, verifica-se que são semelhantes. A partir dos 73 cm a concentração de ambos os compostos tende a diminuir até aproximadamente aos 200 cm, atingindo um pico extremamente elevado no intervalo dos 300-400 cm. Este pico corresponde à concentração máxima encontrada nesta sondagem para os dois compostos. A partir deste intervalo, verifica-se que a concentração tende a oscilar para um valor constante

de 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para o 2-NT e de 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para o 4-NT, que correspondem às concentrações mínimas de NTs encontradas nesta sondagem.

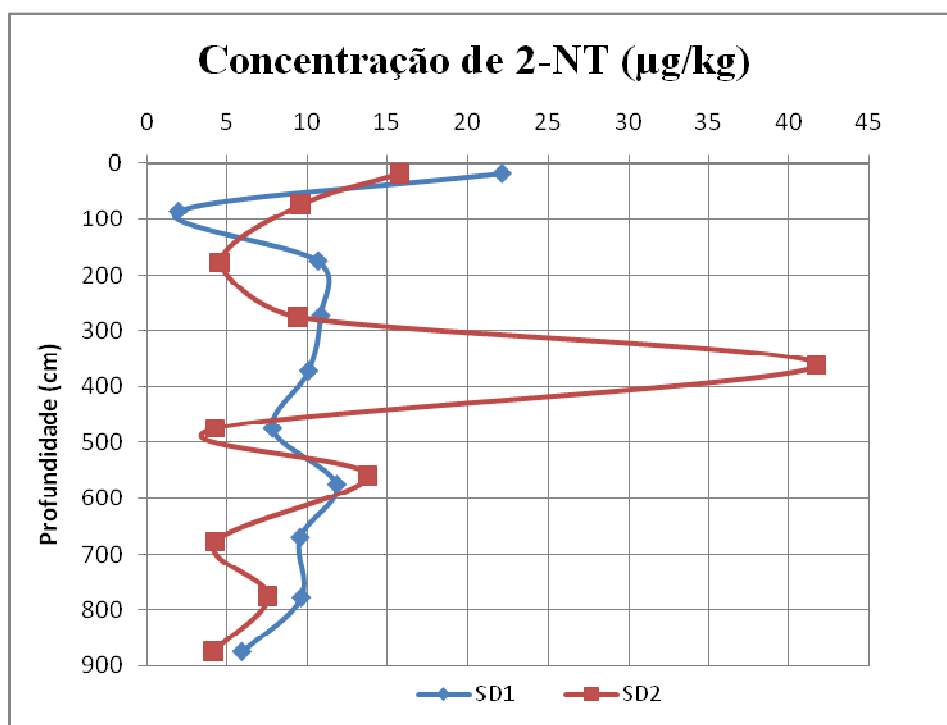


Figura 22: Concentração em  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de 2-NT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2

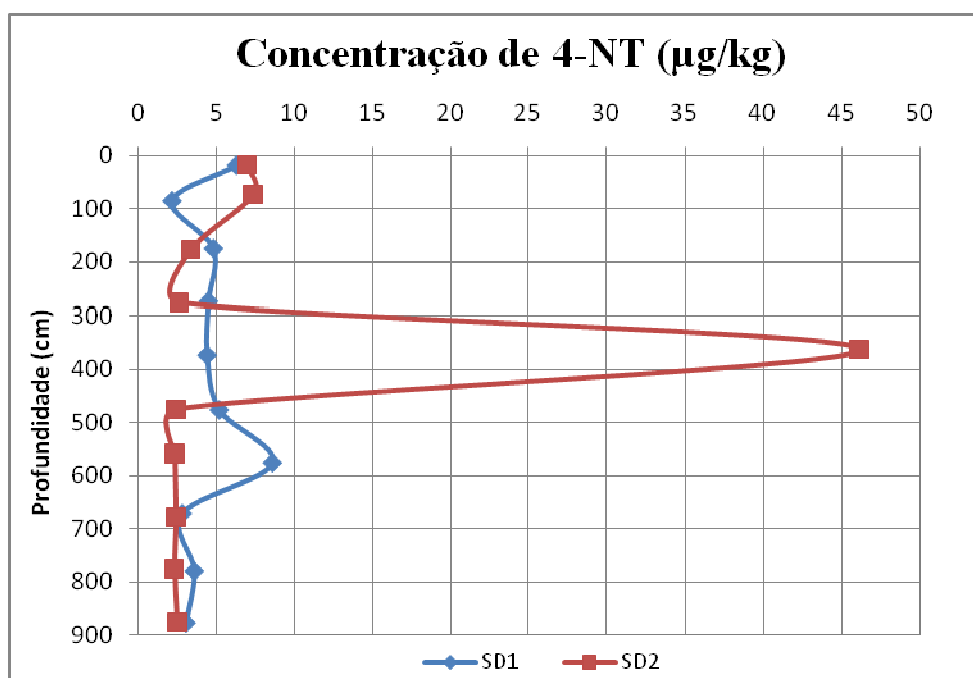


Figura 23: Concentração em  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de 4-NT nos solos nas sondagens SD1 e em SD2

O mesmo acontece em SD1, onde após uma diminuição da concentração no solo, no trecho dos 0 aos 100 cm, verifica-se um aumento no intervalo 100-200 cm, o qual

mantém-se praticamente constante até aos 400 cm. Dos 500-600 cm, o 4-NT atinge a concentração máxima, no entanto, em ambos os compostos, verifica-se uma tendência para as suas concentrações diminuírem desde esse intervalo até à profundidade máxima alcançada.

Cada NT, apresenta uma distribuição de concentração diferente nas duas sondagens, no entanto, as concentrações do 4-NT não variam muito e tendem a ser mais próximas entre si a partir dos 670,5 cm.

Em suma, analisando os gráficos das figuras 24 e 25 e os quadros 27 e 28, verifica-se que de um modo geral as concentrações mais elevadas dos compostos em estudo localizam-se nas camadas mais superficiais, 0-35 cm em SD1 e 56-90 cm em SD2. Por outro lado, as concentrações mínimas foram detectadas nas camadas de solo mais profundas, 600-700 cm em SD1 e 760-790 cm em SD2.

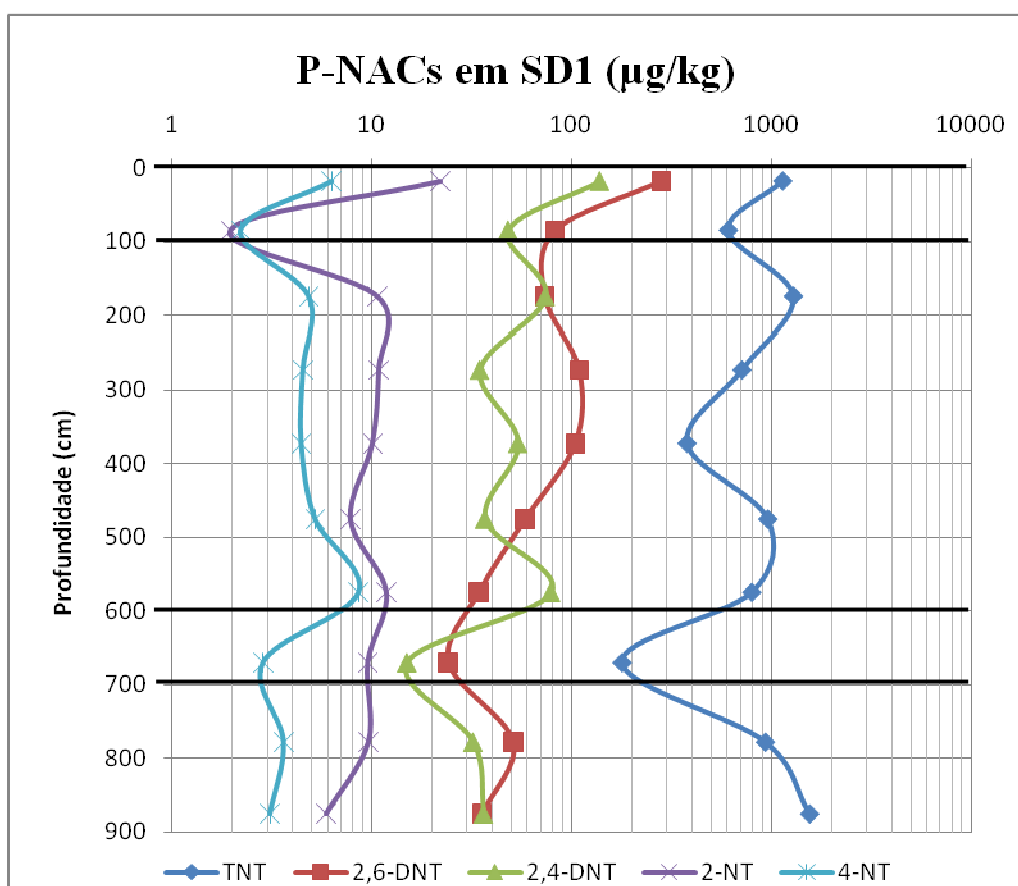


Figura 24: Concentração em µg/kg de 2,4,6-TNT, DNTs e de NTs nos solos na sondagem SD1

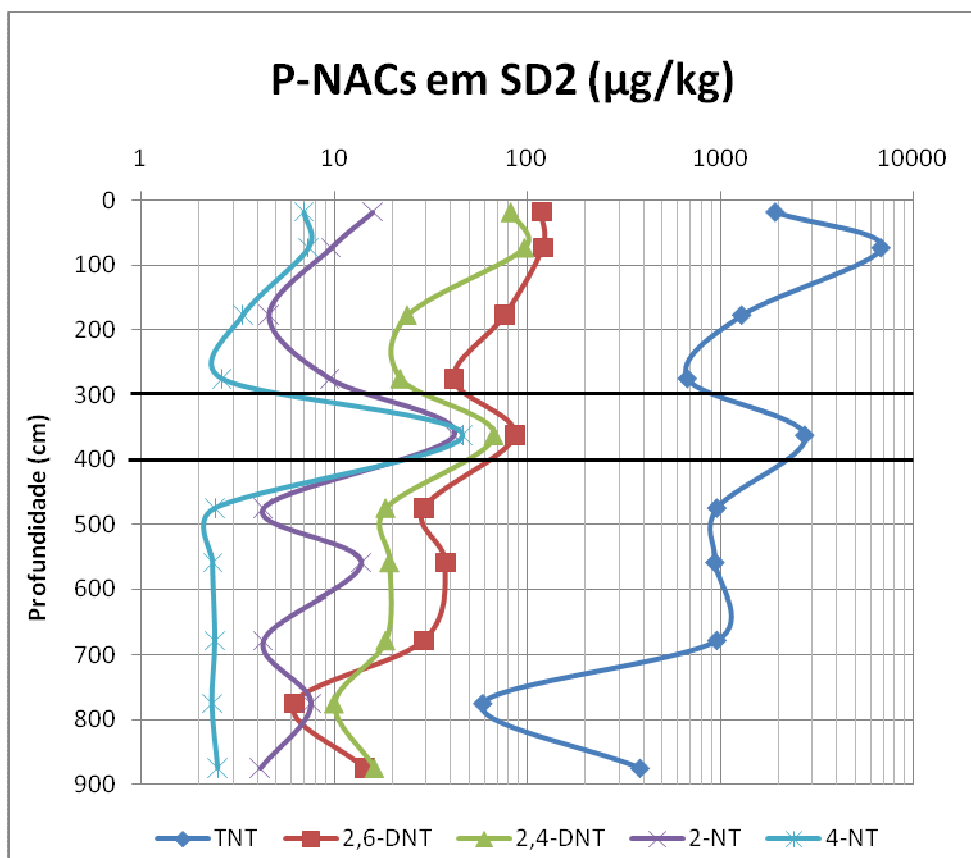


Figura 25: Concentração em µg/kg de 2,4,6-TNT, DNTs e de NTs nos solos na sondagem SD2

Estes resultados estão de acordo com Jenkins *et al.*, (1996 e 1997), Pennington *et al.*, (1999), e Clausen, *et al.*, (2004) que após análise de solo contaminado com P-NACs, constataram que as suas concentrações são heterogéneas ao longo da profundidade, contudo, a partir da profundidade a que atingem a concentração máxima, verificaram uma tendência contínua para as suas concentrações diminuírem. A distribuição que aqueles autores verificaram deve-se à existência de matéria orgânica nas camadas de solo mais superficiais (Walsh, 2001), assim como de argila (Weissmarhr *et al.*, 1999) que retêm estes compostos no solo.

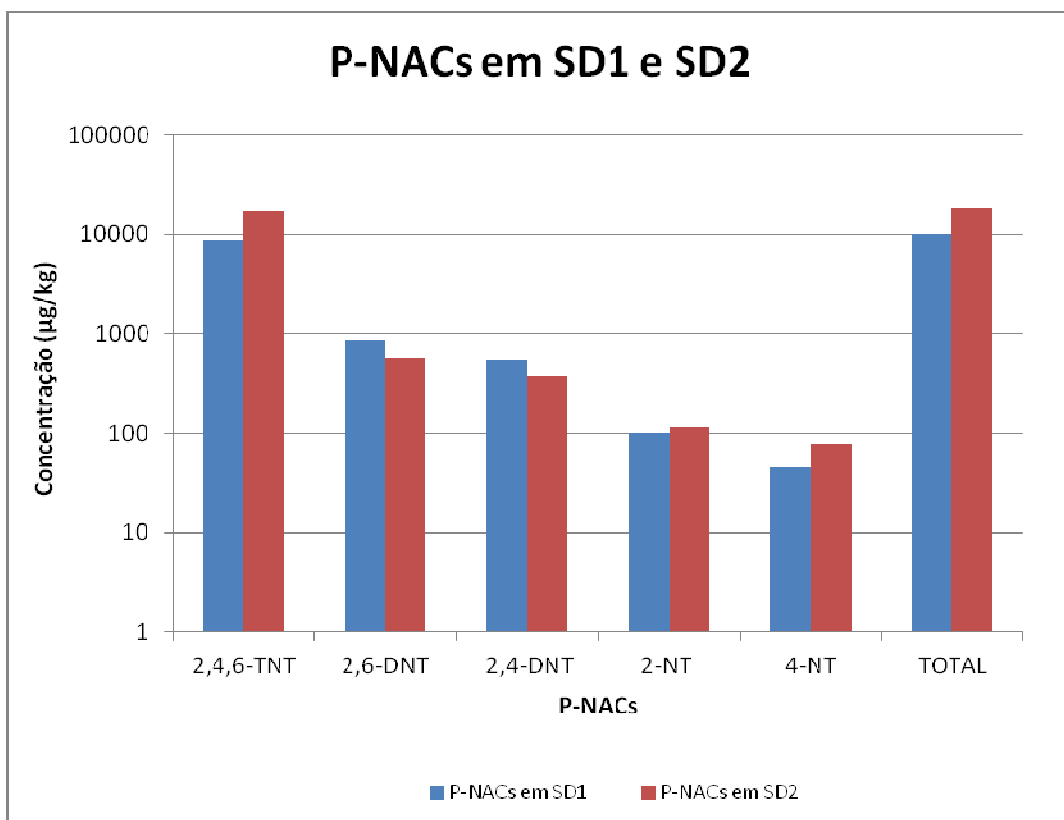
Porém neste trabalho verificaram-se duas excepções: *i)* a concentração máxima de 2,4,6-TNT em SD1 foi identificada aos 876 cm de profundidade e *ii)* as concentrações mínimas de NTs, em SD1, encontram-se aos 85 cm. Este facto evidencia o potencial que o 2,4,6-TNT tem para migrar na sub-superfície, assim como a dificuldade em ser solubilizado a partir do solo, atenuando o desenvolvimento de uma pluma de contaminação quando em solução.

Observando a figura 24 de SD1, verifica-se que aos 85 cm e aos 670,5 cm ocorre uma diminuição da concentração de todos os compostos presentes no solo, enquanto em SD2 (figura 25), no intervalo 350-375 cm, verifica-se um aumento acentuado das concentrações dos compostos. Esta desadsorção e adsorção no solo podem ser devidas aos diferentes parâmetros do solo encontrados nestas profundidades, nomeadamente a proporção de argila ser superior à de areia (Pennington, *et al.*, 1999).

As concentrações de 2,4,6-TNT, 2-NT e 4-NT são menores em SD1 do que em SD2, enquanto as do 2,4-DNT e as do 2,6-DNT são inferiores em SD2. Porém estes compostos apresentam a seguinte ordem decrescente de concentração na área em estudo: [2,4,6-TNT]>[2,6-DNT]>[2,4-DNT]>[2-NT]>[4-NT]. Na figura 26 é possível averiguar a variação de concentração descrita nas sondagens SD1 e SD2.

O 2,4,6-TNT e possivelmente o DNT foram os principais compostos libertados nas águas residuais da SPEL, daí existirem em concentrações superiores às dos NTs. Outro factor que pode ter influenciado a concentrações dos P-NACs no solo, é o número de grupos nitro de cada composto (Fresh *et al.*, 1998). O 2,4,6-TNT apresenta três grupos nitro, assim, facilmente se adsorve ao solo diminuindo os pontos de ligação para adsorção dos DNTs (dois grupos nitro) e em especial dos NTs que só apresentam um grupo nitro. Estes compostos são também mais solúveis que o 2,4,6-TNT e que os dois isómeros de DNT e, por isso, facilmente são arrastados na sub-superfície (Jenkins *et al.*, 1987; Haderlein *et al.*, 1996). Assim, o 2,4,6-TNT foi o composto com concentrações mais elevadas no solo, e os NTs, os de menores concentrações.

Apesar do 2,4,6-TNT apresentar as concentrações mais elevadas da área de estudo, verifica-se que as concentrações obtidas são inferiores aos 17,2 mg/kg de 2,4,6-TNT definidos pela EPA como limite para remediação de um local contaminado.



**Figura 26:** Concentração total em µg/kg de 2,4,6-TNT, isômeros de DNT e de NT nos solos em SD1 e em SD2

- **Distribuição horizontal**

As concentrações de P-NACs obtidas para as sondagens suplementares (S1 e S2), próximas de SD2, estão registadas no quadro 29.

**Quadro 29:** Concentração de P-NACs em µg/kg em amostras das sondagens SD2, S1 e S2.

Profundidade (cm)	Sondagem	Concentração de P-NACs em µg/kg					Total de P-NACs
		2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT	4-NT	2-NT	
95-100	S1	7,0E+3	1,5E+3	7,7E+2	47	58	<b>9,4E+3</b>
	S2	1,1E+3	62	39	7	6	<b>1,2E+3</b>
56-90	SD2	6,8E+3	97	1,1E+2	7	10	<b>7,0E+3</b>

A sondagem S1 foi realizada próximo dos tanques de descarga das águas residuais da SPEL e distanciado de S2 cerca de 2,10 m (Secção III, ponto 2). Comparando a distribuição espacial horizontal das concentrações de P-NACs nas sondagens SD2, S1 e

S2 (quadro 29), verifica-se que as sondagens localizadas a menor distancia dos tanques de descarga, ou seja, S1 e SD2, são as que apresentam concentrações de P-NACs mais elevadas. Analisando as concentrações de 2,4,6-TNT nas três sondagens, verifica-se que são bastante superiores à dos outros compostos analisados, sendo as de S1 e SD2 muito próximas entre si. Porém, embora elevadas, as concentrações de 2,4,6-TNT são inferiores aos 17,2 mg/kg de 2,4,6-TNT definidos pela EPA como limite para remediação.

Assim, a distribuição espacial horizontal de P-NACs, apresenta a seguinte ordem decrescente de concentração: [S1]>[SD2]>[S2]. Os resultados obtidos evidenciam que um espaço relativamente curto, pode apresentar uma distribuição horizontal de P-NACs a diminuir com o aumento da distância à fonte de contaminação. Estudos efectuados por Jenkins *et al.*, (1996 e 1997), Walsh *et al.*, (2001) e Clausen, *et al.*, (2004) também verificaram que, no plano horizontal, a concentração destes compostos no solo tende a diminuir com o distanciamento aos tanques de descarga.

**IV**

**CONCLUSÕES e**

**RECOMENDAÇÕES**

No método analítico para amostras de água o composto 2,4-DNT foi o que apresentou recuperações médias mais elevadas (93%) e o 2-NT o que teve menores recuperações médias (61%). No método analítico para amostras de solo, todos os compostos obtiveram boas recuperações médias (75% a 117%). Assim, o presente estudo demonstrou que os métodos implementados para águas e solos estão bem otimizados podendo a extracção por SPE e por Soxhlet seguidos de CG-MS ser utilizados na análise de P-NACs, no entanto, o método de solos apresentou percentagens de recuperação médias para todos os P-NACs superiores ao método de águas, em particular para os NTs, evidenciando a boa capacidade para recuperar estes analítos em matrizes sólidas. Para otimizar as recuperações dos NTs durante a implementação do método analítico em águas e solo sugere-se que a etapa de concentração em corrente de azoto seja efectuada lentamente minimizando assim perdas por evaporação.

Em trabalhos futuros, sugere-se também que a extracção de explosivos por SPE seja realizada com os cartuchos usados neste trabalho prático. Estes cartuchos foram criados especialmente para reter explosivos em amostras aquosas uma vez que o polímero adsorvente, o divinilbenzeno-vinilpirrolidona, apresenta características de interacção hidrófilicas e lipofílicas. Estas características permitem extrair analítos de polaridade média a alta, sendo particularmente eficaz na retenção de explosivos mais polares. Estes cartuchos têm ainda a vantagem de poderem ser utilizados com amostras aquosas cuja gama de pH seja tanto baixa como elevada. A selecção dos solventes é outro factor que deve ser tido em conta pois cada etapa da extracção necessita de um solvente com força suficiente para ligar os analítos ao adsorvente, assim como capaz de quebrar essas ligações. O conjunto das características químicas e morfológicas dos adsorventes e dos solventes afectam a concentração final extraída da solução.

A amostra de água A da Quinta de Santa Teresinha é de um furo que capta do aquífero superficial e situa-se no 'hot-spot' tal como definido por Amaral *et al.*, (2009). A amostra B é água de abastecimento público, colhida numa torneira, junto à casa do guarda na entrada da SPEL, e resulta de uma mistura de águas de diversos furos que captam do aquífero inferior. A amostra de água C é água intersticial retirada de uma amostra de solo de SD2. A amostra de água A e a amostra de água B apresentam concentrações médias de P-NACs elevadas (26,2 mg/L e 250 µg/L, respectivamente), estando ambas impróprias para uso doméstico ou agrícola, uma vez que estes compostos são tóxicos e cancerígenos. Os NTs foram os compostos com menores concentrações

medias (amostra A – 1,2 mg/L; amostra B - 1,15 µg/L) e o 2,4,6-TNT o composto com concentrações mais elevadas (amostra A – 15,5 mg/L; amostra B - 243 µg/L). Como referido na fundamentação a amostra de água B apresenta concentrações de 2,4,6-TNT superiores ao limite estabelecido pela EPA (20 µg/L, quadro 1). As concentrações de cada P-NAC na amostra de água B e na amostra de água C são semelhantes, excepto para o 2,4,6-TNT cuja diferença é muito significativa. Na amostra B, a concentração do 2,6-DNT embora superior à da amostra C apresenta, ao contrário do que sucede com o 2,4,6-TNT, uma variação menor.

As amostras de solo evidenciaram uma distribuição espacial (vertical e horizontal) muito heterogénea, com concentrações mais elevadas à superfície (estudo vertical) e quanto mais próximas da fonte de contaminação (estudo horizontal). Comparando as concentrações de P-NACs na profundidade 860-900 cm no solo de SD2 com as concentrações obtidas na amostra de água C, recolhida dos 850-890 cm de SD2, verifica-se que estes compostos têm tendência a permanecer no solo. As argilas e a matéria orgânica do solo demonstraram ter um papel fundamental na adsorção dos P-NACs, no entanto, as características físico-químicas destes compostos, assim como, alguns parâmetros ambientais podem também ter influenciado a distribuição destes contaminantes no ambiente.

Os resultados obtidos elucidaram sobre os processos de transporte dos contaminantes no aquífero contaminado e sobre o potencial de atenuação natural do local contaminado. Esta integração permitirá fazer uma avaliação de risco da contaminação por 2,4,6-TNT e DNT nos recursos hídricos. Este estudo poderá ainda ajudar a incentivar o estabelecimento de recomendações que minimizem o impacto das actividades associadas ao manuseamento de P-NACs no Ambiente.

Os minerais argilosos, TOC, capacidade de troca catiónica, pH, temperatura, microbiologia e condições redox são alguns parâmetros que podem influenciar a mobilidade dos P-NACs na matriz de um aquífero, como tal devem ser também analisados de forma a perceber exactamente como é que eles influenciam a distribuição destes contaminantes na matriz de um aquífero.

De forma a se compreender quais os principais processos químicos que afectam a concentração final destes compostos em solução e no solo seria importante realizar

ensaios de degradação. Estes permitirão compreender quais os processos que mais rapidamente degradam os explosivos e como contribuem para a sua distribuição no meio ambiente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological Profile for 2,4,6-Trinitrotouene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1998. Toxicological Profile for 2,4- and 2,6- Dinitrotoluene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service

Ainsworth C. C.; Scott D.; James E. Szecsody, J. E.; Simmons, M. A .W.; Cullinan, V.I.; Resch, T. C.; Mong, G.M. 1993. Relationship Between the Leachability Characteristics of Unique Energetic Compounds and Soil Properties. Final Report, Project Order No. 91PP1800, U.S. Army Biomedical Research and Development Laboratory, Fort Detrick, Frederick, MD

Almeida, C. C.; Costa, M. C.; Dill, A. C.; Fernandes, J.; Francés, A.; Midões C.; Müller, I.; Nunes, F.; Nuzzo, M.; Reis, M. 2002. Reabilitação de Aquíferos Contaminados pela Indústria – Resultados Preliminares no caso de estudo do Seixal. Proceedings do 6º Congresso da Água: Porto, APHR – Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos

Alpendurada, M. F. 2000. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Chromatography A*. 889, 3-4

Amaral, H. I. F.; Fernandes, J.; Berg, M.; Schwarzenbach, R.P.; Kipfer, R. 2009. Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  groundwater dating: a case study in Portugal. *Chemosphere*. 77, 805-812

Ayoub, K.; Hullebusch, E.; Cassir, M.; Bermond, A. 2010. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. *Hazardous Materials*. 178, 10-28

Baveye, P.; Block, J. C.; Goncharuk, V.V. 1999. Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment - Practical Consequences for the Environment. Nato ASI series, Volume 64, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers

Carvalho, F. P.; Dill, A.; Fernandes, J.; Almeida, C. C.; J. Oliveira, M.; Ferrador, G.; Lopes, I. 2004. Estudo sobre a contaminação do sistema aquífero da margem sul do Tejo, na zona de Corroios e Amora. Proceedings do VIII Conferência Nacional de Ambiente, Lisboa (Portugal), 27-29 Outubro. CD-Rom

Clausen, J.; Robb, J.; Curry, D.; Korte N. 2004. A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. Environmental Pollution. 129, 13-21

Daszkiewicz, K. B.; Voelkel, A.; Szejner, M.; Osypiuk, J. 2006. Extraction properties of new polymeric sorbents in SPE/GC analysis of phenol and hydroquinone from water samples. Chemosphere. 62, 890-898

EPA. 1991. Site Characterization for Subsurface Remediation. 625/4-91/026. Office of Research and Development, Cincinnati, OH

EPA. 2007a. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical, Methods SW-846, Method 3540C: Soxhlet Extraction

Disponível na World Wide Web:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf> (de Setembro de 2010)

EPA. 2007b. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical, Methods SW-846, Method 8270D: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

Disponível na World Wide Web:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf> (de Setembro de 2010)

EPA. 2009a. High Production Volume Chemical Challenge Program, Robust Summaries and Test Plan for 1,2-dimethyl-4-nitrobenzene. 201-16822B, ARCADIS, Durham, NC

EPA. 2009b. Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. 822-R-09-011, Office of Water, Washington, DC

Eriksson, J.; Frankki, S.; Shchkarev, A.; Skyllberg, U. 2004. Binding of 2,4,6-Trinitrotoluene, Aniline, and Nitrobenzene to Dissolved and Particulate Soil Organic Matter. *Environmental Science Technology*. 38, 3074-3080

Fernandes, J.; Almeida, C.; Mimoso, P. 1999. Modelos de Transporte: um exemplo de aplicação, Seminário sobre Águas Subterrâneas: LNEC, Lisboa, APRH - Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos

Fresh, C.; Haderlein, S. B. 1998. Competitive sorption and multiple-species subsurface transport of nitro-aromatic explosives: implications for their mobility at contaminated sites. *Groundwater Quality*. 250, 27-34

Google mapas, disponível na World Wide Web:

<http://maps.google.pt/maps?hl=pt-pt&tab=wl> (de Dezembro 2010)

Groub, R.; Barry, E. 2004. *Modern practice of gas Chromatography*. Wiley-interscience 4ªED. New Jersey. USA. 342

Haderlein, S. B.; Weissmahr, K. W.; Schwarzenbach, R. P. 1996. Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environmental Science and Technology*. 30, 612-622

Harvey, S. D; Clauss, T. R. W. 1996. Rapid on-line chromatographic determination of trace-level munitions in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*. 753, 81-89

Hübschmann H. 2008. Handbook of CG/MS: Fundamentals and applications. Wiley-VCH. 2ª ED. Verlag GmbH & Co. KGa. Weinheim. 90-134.

Huck, C.W; Bonn, G. K. 2000. Review: Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. Chromatography A. 885, 51-72

INETI e ITA. 1996. Análise da situação ambiental da SPEL. INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial & ITA – Instituto das Tecnologias Ambientais, Lisboa

Jenkins, T. F.; Grant, C. L. 1987. Comparison of Extraction Techniques for Munitions Residues in Soil. Analytical Chemistry. 59, 1326-1331

Jenkins, T. F.; Miyares, P. H.; Myers, K. F.; McCormick E. F.; Strong, A. B. 1992. Comparison of Cartridge and Membrane Solid-Phase Extraction with Salting-Out Solvent Extraction for Preconcentration of Nitroaromatic and Nitramine Explosives from Water. Special Report 92-25, US Army Corps of Engineers Cold Regions Research and Engineering Laboratory.

Jenkins, T. F.; Thorne, P. G.; Myers, K. F.; McCormick, E. F.; Parker, D. E.; Escalon, B. L. 1995. Evaluation of Clean Solid Phases for Extraction of Nitroaromatics and Nitramines from Water. CRREL Special Report 95-22, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH

Jenkins, T. F.; Grant, C. L.; Bar, G. S.; Thorne, P. G.; Ranney, T. A.; Schumacher, P. W. 1996. Assessment of Sampling Error Associated with Collection and Analysis of Soil Samples at Explosives-Contaminates Sites. CRREL Special Report 96-15, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH

Jenkins, T. F.; Walsh, M. E.; Thorne, P. G.; Thiboutot, S.; Ampleman, G.; Ranney, T.A.; Grant, C. L. 1997. Assessment of Sampling Error Associated with Collection and Analysis of Soil Samples at a Firing Range Contaminated with HMX. CRREL Special

Report 97-22, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH

Kaplan, D.L. 1992. Biological Degradation of Explosives and Chemical Agents. *Biotechnology*. 3, 253-260

Khalil, M.; Ramalho, E. 2011. Comunicação pessoal.

Lynch, J. C. 2002. Dissolution kinetics of high explosive compounds (TNT, RDX, HMX). ERDC/EL TR-02-23, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS

McMaster, M. C. 2008. *GC/MS: a practical user's guide*. Wiley, 2ª ED. USA, 1-18

McNair, H.M.; Miller J. M. 2009. *Basic Gas Chromatography*. Wiley. 2ª ED. USA, 14-29

Mulligana, C. N.; Yong, R. N. 2004. Review article: Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*. 30, 587-601

Munch, J.W. 2002. Method 529: Determination of explosives and related compounds in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). EPA/600/R-05/052, Office of Research and Development, Cincinnati, OH

Pennington, J. C.; Gunnison, D.; Harrelson, D. W.; Brannon, J. M.; Zakikhani, M.; Jenkins, T. F.; Clarke, J. U.; Hayes, C. A.; Myers, T.; Perkins, E.; Ringelberg, D.; Townsend, D. M.; Fredrickson, H.; May J. H. 1999. Natural Attenuation of Explosives in Soil and Water Systems at Department Of Defense Sites. Interim Report EL-99-8, U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS

Pennington, J. C.; Brannon, J.M. 2002. Environmental Fate of Explosives. *Thermochimica Acta*. 384, 163-172

Royal Society of Chemistry, disponível na World Wide Web:

<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/September/ClassicKitSoxhletExtractor.asp> (de Janeiro 2011)

Sigma-Aldrich. 1998. Bulletin 910: Guideline to Solid Phase Extraction. 1-12

Singh, N.; Hennecke, D.; Hoerner, J.; Koerdel, W.; Schaeffer, A. 2008. Sorption-Desorption of Trinitrotoluene in Soils: Effect of Saturating Metal Cations. *Environmental Contamination Toxicological*. 80, 443-446

Walsh, M. E.; Ranney, T. A. 1998. Determination of Nitroaromatic, Nitroamine, and Nitrate Ester Explosives in Water Using SPE and GC-ECD. Comparison with HPLC. CRREL Report 98-2, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, NH

Walsh, M. E. 2001. Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil by gas chromatography and an electron capture detector. *Talanta*. 54, 427-438

Waters Corporation. 2008. Care and use Manual, SEP-PAK Cartridges and Plates. 1-6.

Weissmahr, K.; Hildenbrand, M.; Schwarzenbach, R.; Haderlein, S. 1999. Laboratory and Field Scale Evaluation of Geochemical Controls on Groundwater Transport of Nitroaromatic Ammunition Residues. *Environmental Science and Technology*. 33, 2593-2600

WHO, 2006. Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources. London , Seattle

Williford, C. W.; Bricka, M.R. 1999. Extraction of TNT from aggregate soil fractions. *Hazardous Materials*. 66, 1-13

Yinon, J. 1996. Trace analysis of explosives in water by gas chromatography-mass spectrometry with a temperature-programmed injector. *Chromatography A*. 742, 205-209

Zakikahani, M; Pennington, J.C.; Harrelson, D.W.; Gunnison, D. 2000. Monitored natural attenuation of explosives at the Louisiana Army Ammunition Plant. *Land Contamination and Reclamation*. 8, 233-239