

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTÓRICO

Durante muito tempo na história da avaliação de impactos ambientais causados por derramamentos de petróleo, o conteúdo total hidrocarbonetos (TCH) foi o parâmetro mais usado. Não há, entretanto, métodos estabelecidos para a determinação de TCH para a avaliação de derramamento de petróleo. A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA 1986), a Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM 1990), e a comunidade científica (NCR 1985) têm contribuído para a elaboração de diferentes tipos de métodos, por isso criou-se o termo TPH (Hidrocarbonetos de Petróleo Totais) para esse tipo de estudo.

O termo TPH é usado freqüentemente para descrever a concentração de hidrocarbonetos totais em amostras ambientais. Todavia, TPH é uma designação não muito adequada porque define como sendo do petróleo ou derivados, todos os hidrocarbonetos presentes na amostra. Os métodos para a determinação deste parâmetro, não distinguem entre os hidrocarbonetos aqueles que são do petróleo e nem aqueles que são naturais ou de outras fontes antropogênicas (combustão de combustíveis fósseis). Nesse caso, segundo TPH Criteria Working Group (1998), TCH é uma descrição mais exata, e deveria ser usado em vez de TPH.

Infelizmente, devido as diferentes metodologias usadas, tipo de solvente de extração, etapa de cleanup, e distintas análises instrumentais, como por exemplo, cromatografia gasosa, gravimetria, entre outras, as concentrações de TPH provenientes destes métodos não são as mesmas.

Estas variações das técnicas utilizadas podem fazer uma diferença significativa nos resultados, conduzindo a incoerências ao comparar uma mesma amostra analisada pelos diferentes métodos disponíveis para determinação de

TPH. Assim pode-se dizer que TPH tem uma definição operacional e que os resultados obtidos para uma determinada amostra devem sempre especificar a técnica de detecção utilizada.

2.2. REVISÃO DOS MÉTODOS DE MEDIDA DE TPH

As análises de hidrocarbonetos de petróleo totais (TPH) são realizadas para determinar a quantidade total de hidrocarbonetos presentes numa amostra. Há uma variedade de métodos de determinação de TPH. Métodos diferentes dão freqüentemente resultados diferentes porque são destinados a extrair e medir frações diferentes de hidrocarbonetos de petróleo (TPH Criteria Working Group, 1998). As técnicas freqüentemente usadas incluem a cromatografia gasosa (CG) com detector de ionização em chama, infravermelho (IR), imunoenensaio e gravimetria.

2.2.1. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO EM CHAMA

O método que utiliza cromatografia gasosa é, atualmente, o mais usado para a determinação de TPH, porque além do alto grau de sensibilidade e seletividade, ele pode ser usado para a identificação individual dos hidrocarbonetos (TPH Criteria Working Group, 1998).

Para este método, o TPH é definido como tudo o que é extraído por um solvente ou removido por um fluxo gás de arraste adequado, separado por uma fase estacionária e posteriormente detectável por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um detector de ionização de chama. A vantagem do método de CG é que este é um método qualitativo além de quantitativo.

2.2.2. GRAVIMETRIA

O método que utiliza a gravimetria baseia-se na pesagem de amostra após a extração do analito e evaporação do solvente. Esta quantidade é chamada TPH e relatada em percentagem do peso seco da amostra total do solo. Alguns métodos gravimétricos incluem uma etapa de cleanup (limpeza da amostra) para

remover a fração de hidrocarbonetos biogênicos, aqueles que não são considerados provenientes de petróleo.

A amostra é extraída com um solvente apropriado, e posteriormente os compostos polares biogênicos presentes nela podem ser parcialmente, ou completamente removidos, com sílica gel.

A vantagem dos métodos gravimétricos é que eles são simples e de baixo custo. Estes métodos não são apropriados para a medida dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular que volatilizam em temperaturas abaixo de 70-85°C. Somente solos altamente contaminados; amostras que contêm hidrocarbonetos de alto peso molecular, ou amostras aquosas quando o hexano é recomendado como o solvente, é que recomenda a determinação de TPH por este método. Os métodos gravimétricos não fornecem informação sobre a natureza dos compostos presentes no petróleo, nem sobre a toxicidade e nenhuma informação específica sobre o risco potencial associado com a contaminação.

2.2.3. IMUNOENSAIOS

Os métodos de imunoenaios correlacionam TPH com a resposta das substâncias que reagem especificamente com o petróleo. Existem kits utilizando diferentes reagentes baseados na metodologia de imunensaio disponíveis para a determinação rápida de TPH. Os kits são sistemas portáteis projetados para conduzir o trabalho analítico no campo e inclui componentes para a preparação da amostra, instrumentação para leitura e obtenção de resultados.

Segundo estudos do *TPH Criteria Working Group* (1998), atualmente, a maioria destes métodos mede somente compostos aromáticos. O imunensaio é usado como uma técnica de seleção, ou seja, dependendo do composto de interesse, usa-se substâncias biológicas específicas para reagir com o analito. E sua precisão e exatidão são mais baixas do que os métodos padrões de laboratório tais como GC/FID ou medidas de IR.

2.2.4. INFRAVERMELHO (IR)

Os estudos do *TPH Criteria Working Group*, (1998), mostram que para o método de IR, a determinação de TPH é definida como tudo que é extraído por um solvente, que não seja removido na coluna de cleanup (uma coluna recheada com material adsorvente, sílica gel ou alumina, para retenção de possíveis hidrocarbonetos provenientes de fontes de não petróleo) e que possa ser detectado por IR. A vantagem deste método é sua rapidez e baixo custo. A exatidão e precisão deste método são freqüentemente baixas, especialmente para amostras não homogêneas de solo.

A determinação de TPH utilizando um detector de IR ficou temporariamente restrito devido à proibição da produção de Freon (que era utilizado para a extração da amostra). Este fato conduziu a modificações no método e a troca do solvente para um menos danosos ao meio ambiente

2.3. DETERMINAÇÃO DE TPH NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO USANDO O ANALISADOR INFRACAL TOG/TPH

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. Pode ser dividida conforme o Quadro 1.

Quadro 1. Relação entre comprimentos de onda, número de onda e freqüência.

Designação	Abreviação	Comprimento de Onda (μm)	Número de Onda (cm^{-1})	Freqüência (Hz)
IR Próximo (região de harmônicos)	NIR	0,78 – 2,6	12.800 - 4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
IR Médio (região de vibração- rotação)	MIR	2,6 – 50	4000 - 200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
IR Distante (região de rotação)	FIR	50 – 1000	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$

A espectrometria de infravermelho mede a transição entre estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm freqüências e intensidades de absorção distintas no infravermelho.

As ligações C-H na moléculas absorvem energia num comprimento de onda específico resultando em vibrações moleculares. Há dois modos fundamentais de vibração das moléculas: *estiramento*, em que a distância entre dois átomos aumenta ou diminui, mas os átomos ficam no mesmo eixo de ligação, e *deformação*, em que a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação. As vibrações de estiramento e de deformação de uma ligação apenas ocorrem em freqüências quantizadas. Quando incide na molécula luz infravermelha de mesma freqüência, há absorção de energia e aumento de amplitude daquela vibração, *Dyer* (1969).

Algumas entre as vibrações de estiramento e de deformação que podem existir em uma molécula estão esquematizadas na Figura 1. Vibrações de deformação geralmente requerem menos energia e ocorrem em maiores comprimentos de onda (menor número de onda) do que as vibrações de estiramento. Estas dependem das forças de ligação. A tripla ligação (absorção a 4,4-5,0 μm) é mais forte do que a dupla ligação (absorção a 5,3-6,7 μm), a qual, por sua vez, é mais forte do que a simples ligação (absorção C-C, C-N e C-O a vez, é que mais forte do que a simples ligação (absorção C-C, C-N e C-O a 7,7-12,5 μm). Quando uma ligação simples envolve um próton (C-H, O-H ou N-H), as vibrações de estiramento ocorrem a energias muito maiores, com comprimentos de onda entre 2,7 a 3,8 μm .

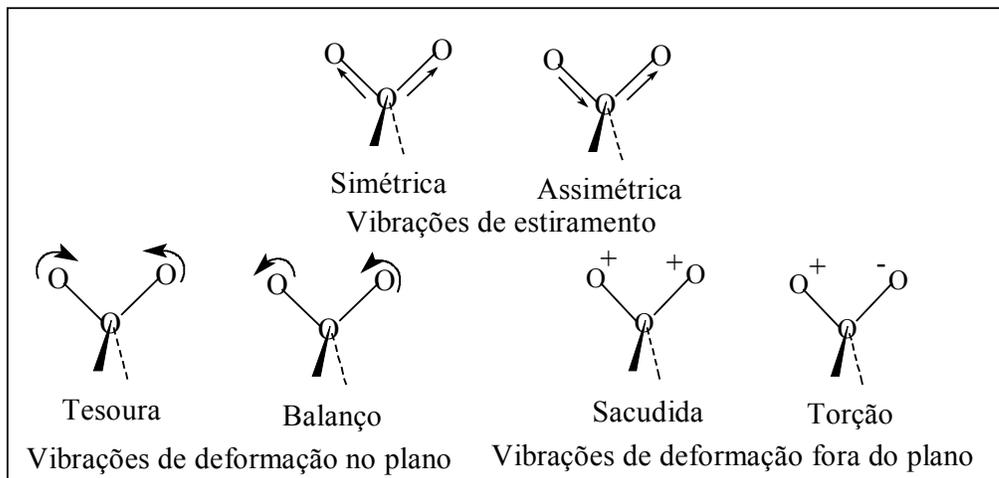


Figura1. Vibrações de um grupo de átomos (+ e - significam vibrações perpendiculares ao plano do papel).

Segundo *Dyer* (1969), um valor aproximado para a frequência do estiramento (ν , em cm^{-1}) de uma ligação é relacionada às massas dos dois átomos (M e M , em gramas), à velocidade da luz (c), e constante de força da ligação (k , em dina/cm):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_x M_y / (M_x + M_y)}}$$

Ligações simples, duplas e triplas têm constantes de força que são aproximadamente 5,10 e 15 x 10⁵ dina/cm, respectivamente.

O valor do coeficiente de extinção molar na espectroscopia infravermelha varia de quase zero até ao redor de 2.000. O valor é proporcional ao quadrado da variação do momento dipolar na molécula causado por uma determinada vibração. Picos de absorção devidos a vibração de estiramento são geralmente os picos mais intensos do espectro.

A Tabela 2 apresenta absorções no Infravermelho características de hidrocarbonetos.

Tabela 2. Absorções no Infravermelho características de grupos funcionais - Grupo Hidrocarbonetos, adaptada de Dyer (1969).

Grupo	Intervalo μ	Intensidade	Intervalo cm^{-1}
Alcano	3,38-3,51	(m-F)	2962-2853
Alceno, mono-substituído (vinil)	3,29-3,32	(m)	3040-3010
	3,23-3,25	(m)	3095-3075
Alceno, di-substituído, <i>cis</i>	3,29-3,32	(m)	3040-3010
Alceno, di-substituído, <i>trans</i>	3,29-3,32	(m)	3040-3010
Alceno, di-substituído, <i>gem</i>	3,23-3,25	(m)	3095-3010
Alceno, tri-substituído	3,29-3,32	(m)	3040-3010
Alcino	~3,03	(F)	~3300
Aromático	~3,30	(V)	~3030

* Abreviações: F = forte; m = médio, f = fraco; v = variável.

Estão apresentados nas Figuras 2 e 3, espectro de absorção de dois tipos de hidrocarbonetos.

O espectro de absorção do butano (Figura 1) é um exemplo de um alcano, que é um hidrocarboneto alifático, ou seja, de cadeia aberta e apenas com ligações simples entre carbono e hidrogênio.

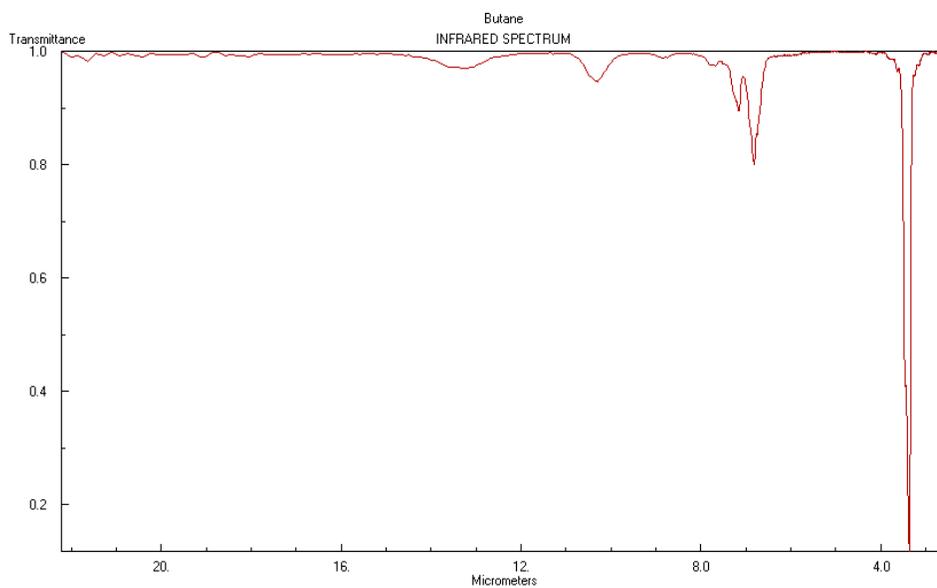


Figura 2. Espectro de absorção da ligação C-H em um hidrocarboneto alifático, C_4H_{10} – Butano. (NIST Chemistry WebBook, 2003).

O espectro de absorção do benzeno (Figura 3) é um exemplo de um hidrocarboneto aromático.

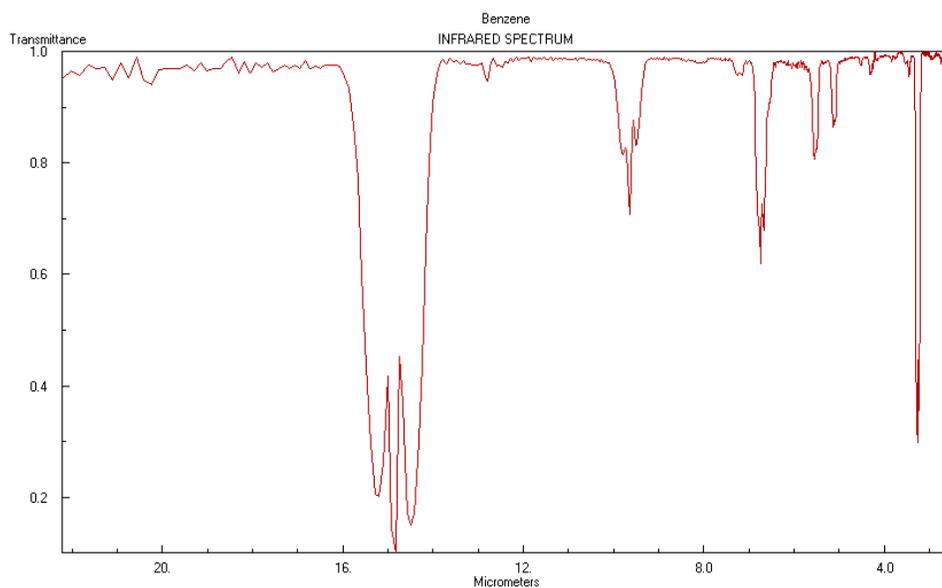


Figura 3. Espectro de absorção da ligação C-H em um hidrocarboneto aromático, C_6H_6 - Benzeno. (NIST Chemistry WebBook), 2003.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$ (Silverstein, 1979).

A determinação de TPH por IR baseia-se na medida da absorvância da ligação C-H, dos hidrocarbonetos presentes na amostra.

As ligações C-H dos hidrocarbonetos alifáticos absorvem energia num comprimento de onda específico, a intensidade de absorção é proporcional à quantidade de moléculas de hidrocarbonetos numa amostra. Isto pode ser diretamente convertido à quantidade total de óleo na amostra original se a razão do solvente com o óleo for cuidadosamente controlada, através de uma calibração.

Assim, em todos os métodos de determinação de TPH na região do IR, a quantificação é realizada comparando a absorvância da ligação C-H de uma determinada amostra com as absorvâncias de padrões de concentrações conhecidas através de uma curva de calibração. Conseqüentemente, é importante usar um padrão de calibração de natureza o mais similar possível da amostra a ser analisada.

Portanto, os resultados de análises de TPH por IR devem ser interpretados cuidadosamente considerando as limitações e interferências do método.

Com o analisador Infracal TOG/TPH (Figura 4) mede-se a radiação absorvida por um extrato de uma amostra em dois comprimentos de onda, um em que é fortemente absorvido por hidrocarbonetos presentes no extrato (o comprimento de onda analítico) e outro no qual o extrato apresenta baixa absorção (o comprimento de onda de referência).

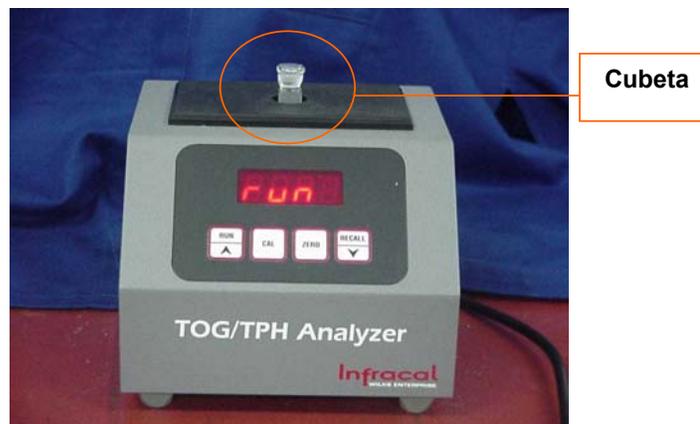


Figura 4. Equipamento de medição de hidrocarbonetos totais

O logaritmo da razão entre a intensidade no comprimento de onda de referência e o comprimento de onda analítico representa adequadamente os resultados da Lei de Beer-Lambert, permitindo que se obtenha um valor para absorvância proporcional à concentração do analito no extrato.

Esta aproximação é bastante válida desde que possamos garantir duas coisas: que a lâmpada emita radiação nas bandas I_A e I_R com a mesma intensidade e que a absorvância do solvente seja a mesma nestas duas regiões.

Para entendermos melhor o procedimento operacional do equipamento, é fundamental que se entenda primeiramente a Lei de Beer-Lambert, onde se explica que a absorção de radiações electromagnéticas pela matéria obedece aos seguintes princípios:

1. A intensidade da radiação transmitida decai exponencialmente em função do número de centros absorvedores (moléculas ou ligações químicas) ao longo do caminho da radiação;

2. O número de moléculas pode ser obtido a partir da multiplicação do volume irradiado ($a \cdot d$; onde "a" é a área irradiada e "d" é o caminho óptico) pela concentração de moléculas.

Estes dois princípios foram integrados na expressão designada de "Beer-Lambert", que serve de base a todo e qualquer ensaio espectrofotométrico quantitativo. A tradução matemática desta lei implica a definição de dois

parâmetros: a Absorbância (A) (referida nos manuais menos recentes como densidade óptica) e a Transmitância (T).

A percentagem de radiação que atravessa uma solução homogênea é designada por transmitância (Eq. 2.1) e apresenta unidades (%). Contudo, os resultados espectrofotométricos são expressos geralmente em absorbância (Eq. 2.2) que corresponde ao logaritmo do inverso da transmitância. Este parâmetro é desprovido de unidades e apresenta sobre a transmitância a vantagem de variar linearmente com a concentração das amostras desde que se trabalhe em condições que não tenham outros fatores interferindo na absorção das moléculas, segundo a lei de Beer-Lambert. Estas expressões, extremamente úteis do ponto de vista prático, deixam em aberto a relação entre radiação absorvida e concentração, que foi condensada na expressão de Beer-Lambert (Eq. 2.3).

$$T = I / I_0 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

$$A = -\log T \quad (\text{Eq. 2.2})$$

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Onde:

T - Transmitância

A - Absorbância

ε - coeficiente de absorvidade molar ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$);

d - comprimento do percurso que a radiação atravessa a amostra (cm);

c - concentração da amostra (M).

As medições de Absorbância são feitas a comprimentos de onda específicos (λ), sendo freqüente esse comprimento de onda figurar como índice de A: A_λ .

É importante notar que a linearidade constatada na lei de Beer-Lambert se restringe a zonas de aplicabilidade características de cada método para as condições experimentais utilizadas. Efetivamente, a concentrações de amostra excessivamente reduzidas ou elevadas, poderão ocorrer erros originados, respectivamente, pela falta de sensibilidade do método, ou pela acentuação da turbidez das soluções devido à polimerização inespecífica de moléculas em

solução. As zonas de aplicabilidade de cada ensaio devem ser determinadas experimentalmente, antes de ensaiar qualquer amostra, por forma a garantir a validade dos resultados experimentais obtidos para as soluções problema.

A proporcionalidade direta existente entre a quantidade de radiação absorvida a comprimentos de onda específicos e a concentração de soluções, permite a utilização da espectrofotometria como método quantitativo. Para o efeito, é necessário possuir valores de referência ou, melhor ainda, uma relação entre Absorbâncias registradas experimentalmente para uma série de soluções com conhecidas. Na prática isso equivale à construção de retas de calibração.

Quando forem conhecidos valores de absorbância de soluções das amostras (extratos) - obtidos experimentalmente - o recurso às retas de calibração permite determinar matematicamente as concentrações respectivas.

No analisador Infracal, utiliza-se uma banda fixa (isto é, uma mesma faixa de comprimento de onda definida pelo filtro), então a absorbância calculada varia somente com a concentração de óleo. A intensidade coletada no comprimento de onda analítico (I_A), é reduzida quando comparada à intensidade coletada na banda de referência (I_R), também definida por um filtro. A concentração do óleo é determinada pelo cálculo do logaritmo da razão dessas intensidades, segundo a Lei de Beer-Lambert, como esquematizado na Figura 5.

O analisador do TOG/TPH da Infracal (Figura 4) inclui um feixe simples com um sistema duplo do detetor, medindo a intensidade relativa da luz transmitida (e portanto absorvida) em função do comprimento de onda. No modelo do analisador usado neste trabalho, um feixe de radiação infravermelha é emitido por uma lâmpada de tungstênio e transmitido através de uma cubeta de quartzo que contém um extrato da amostra. A radiação que passa através do extrato incorpora o sistema duplo do detetor, cujos filtros isolam um comprimento de onda de referência (2,5 :m) e um comprimento de onda analítico (3,4 :m).

O extrato da amostra (analito+solvente) é colocada diretamente numa cubeta de quartzo com capacidade para 5ml e é irradiado com um comprimento de onda conhecido. Neste momento, um feixe atravessa a amostra sendo focalizado diretamente no detector, como apresentado na Figura 5.

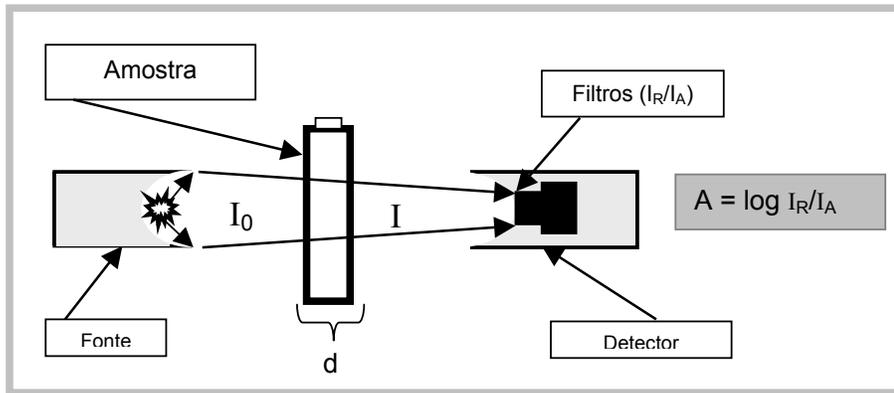


Figura 5. A medição da absorção IR de uma amostra de óleo em uma cubeta de quartzo

2.3.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE DE TPH NO INFRACAL

O método mais utilizado para a determinação de TPH por IR é USEPA 418.1 da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). Este método utiliza como solvente de extração freon, atualmente proibido por ser potencialmente poluidor e contribuindo significativamente para a destruição da camada de ozônio. Este método é aplicável também na determinação de combustíveis, embora haja uma perda de aproximadamente metade de toda a gasolina durante as manipulações de extração.

A Figura 6 mostra as etapas do método 418.1 USEPA para a determinação de TPH por detecção no IR.

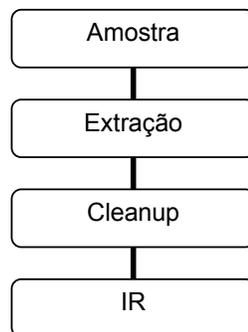


Figura 6. Etapas da metodologia para a determinação de TPH, segundo o método 418.1 USEPA.

As amostras são extraídas com um solvente apropriado, isto é, um solvente com ausência de ligações C-H. Ele deve apresentar poucas absorções, principalmente na região de interesse.

Os compostos polares biogênicos podem ser removidos através de um cleanup utilizando-se sílica gel, entretanto, esta etapa pode remover também alguns hidrocarbonetos polares presentes no petróleo.

Este trabalho utilizou o método 418.1 da EPA nas determinações de TPH, com algumas modificações, principalmente em relação ao solvente, trocando o então proibido freon pelo tetracloroetileno.

2.3.2.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DEALHADO DESCRITO NO MÉTODO USEPA 418.1

- 1) Coloca-se em um frasco de vidro de 125 ml, 20,0 g de amostra* previamente homogeneizada e 5,0 g de Na_2SO_4 para retirar água da amostra e pesa-se em balança analítica, utilizando frasco erlenmeyer de 125 ml.

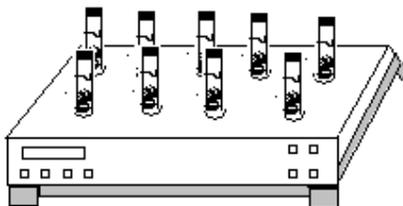


* A amostra deve ser seca porque a água absorve fortemente perto de $2,7 \mu\text{m}$ ($\sim 3.710 \text{ cm}^{-1}$) e de $6,15 \mu\text{m}$ ($\sim 1.630 \text{ cm}^{-1}$). Estas absorções podem enfraquecer a absorção da substância que está sendo analisada, podendo levar à conclusões errôneas.

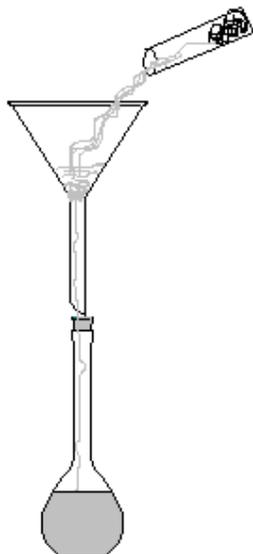
- 2) Com o auxílio de uma proveta, adiciona-se 40 ml de solvente no frasco de vidro onde está contida a amostra e Na_2SO_4 .



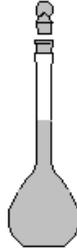
- 3) Em seguida, o frasco de vidro é levado à agitação por quatro horas.



- 4) Após quatro horas de agitação, as amostras são filtradas com auxílio de funil e papel de filtro e o filtrado é coletado em balão volumétrico de 50 ml.



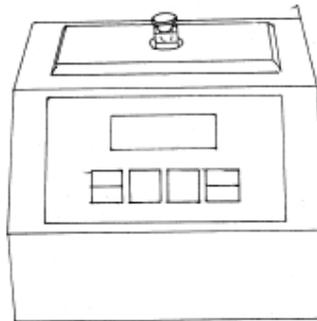
- 5) Em seguida, o balão volumétrico de 50ml é avolumado até sua marca de aferição com o solvente, e a solução é encaminhada à leitura no analisador Infracal, previamente ligado à uma fonte de 110 Volts para estabilização (segundo recomendações do fabricante o período ideal é de 1 hora antes do uso).



- 6) Para leitura no Infracal, transfere-se uma alíquota de aproximadamente 5ml da solução para uma cubeta de quartzo.



- 7) Finalmente, com a solução dentro da cubeta fechada com tampa de vidro, faz-se a medição de TPH no Infracal.



2.4. EXTRAÇÃO DA AMOSTRA

Os métodos de extração de amostras de água, solo e sedimento, como por exemplo, extração de solo, foram promulgados pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA. Segundo o TPH Criteria Working Group, (1998), para estes métodos de extração, a eficiência depende do solvente e da matriz da amostra. A escolha dos solventes é determinada por muitos fatores tais como o custo, qualidade espectral, eficiência da extração, toxicidade e disponibilidade. O cloreto de metileno foi escolhido como o solvente de muitas análises de semivoláteis devido a sua eficiência elevada de extração, custo baixo, além de ser especificado por muitos métodos regulados pela EPA. O tetracloroetileno e o tetracloreto de carbono são alternativas possíveis. O metanol é o solvente mais comum e usado para preservar e extrair voláteis, tais como BTEX dos solos. A Figura 6 ilustra os solventes típicos usados para diferentes análises.

Verifica-se na Figura 7 que para a análise de TPH por IR extrações por agitação, soxhlet, líquido-líquido e fluído super critico são recomendadas.

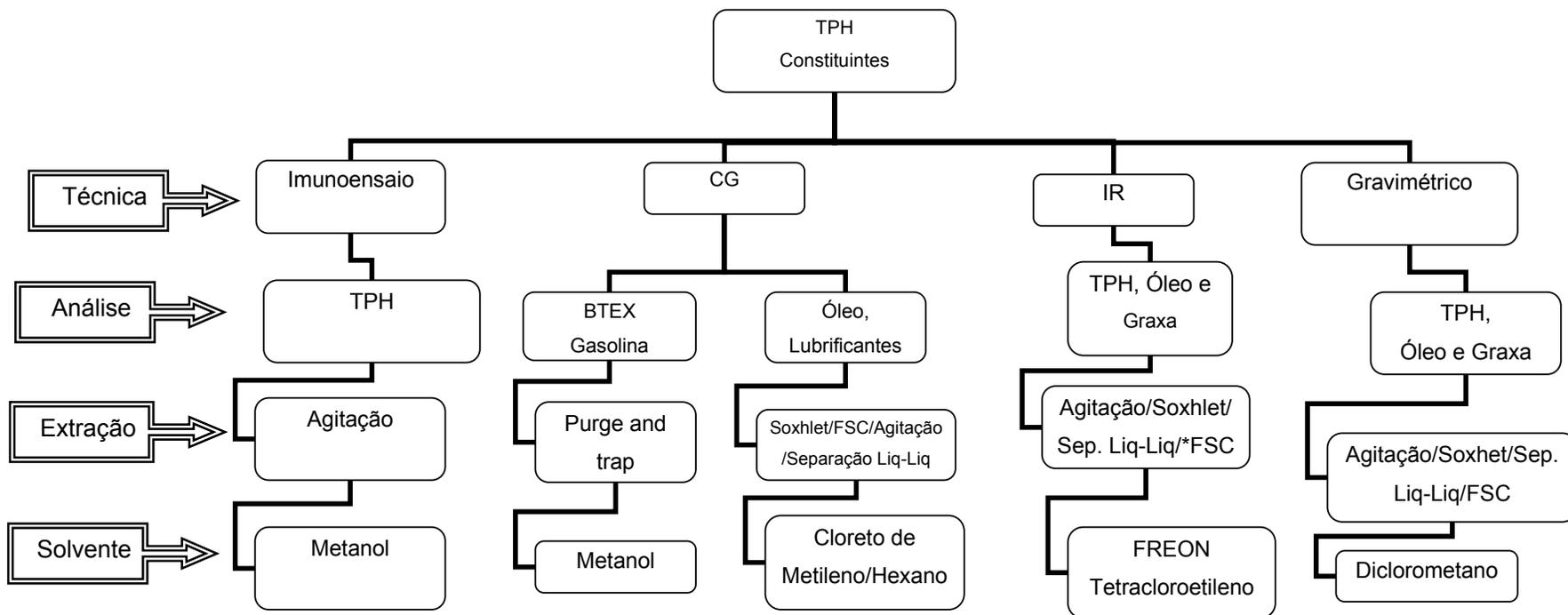


Figura 7. Resumo de algumas metodologias disponíveis para determinação de TPH (adaptado de TPH Criteria Working Group, 1998).

*FSC – Fluido Super Crítico.

A extração por headspace (métodos 3810 e 5021 de USEPA), pode ser também utilizada para análise de voláteis nos solos. O solo é colocado em um vial do headspace e aquecido. Sais podem ser adicionados para expulsar com mais eficiência os voláteis da amostra. A técnica headspace é útil quando os óleos são pesados e as concentrações do analito são elevadas.

O método mais simples para separar compostos semivoláteis do solo é agitar o solo ou usar agitador mecânico com um solvente. Geralmente, adiciona-se um agente dessecante à mistura de solo/solvente para reter a água da matriz. O extrato pode ser analisado diretamente. A agitação simples é rápida e fácil, tornando-se uma excelente técnica de extração no campo. Entretanto, a eficiência da extração pode variar dependendo do tipo do solo.

A extração por Soxhlet (método 3540 da USEPA) é um processo muito eficiente de extração e geralmente usado para semivoláteis. O solvente é aquecido e refluxado (recirculado) através da amostra de solo continuamente por 16-24 horas ou durante a noite. Este método gera um volume relativamente grande de extrato que necessita ser concentrado. Assim, é mais apropriado para semivoláteis do que para voláteis.

A extração por ultra-som (método 3550 da USEPA) também pode ser usada para semivoláteis, ela envolve o uso de vibração para transferir o analito da amostra para o solvente. O ultra-som é uma técnica mais rápida do que a extração por Soxhlet, e também pode requerer menos solvente.

A extração por fluido supercrítico (SFE), métodos USEPA 3540 para TPH e 3561 para PAHs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), é aplicável à extração de semivoláteis. O líquido supercrítico é passado através da amostra do solo, e os analitos são concentrados em um recipiente em seguida são eluídos com um solvente e analisados com técnicas convencionais. A extração por fluido supercrítico tem a vantagem de requerer volumes de solventes menores do que técnicas tradicionais de extração por solvente.

O método 3545 de USEPA, para extração acelerada por solvente, apresenta eficiência de extração comparáveis às extrações por Soxhlet. Os solventes convencionais tais como o cloreto de metileno, são aquecidos e

pressurizados, passado então através da amostra de solo (esta técnica é usada também para sedimentos).

2.4.1. CLEANUP DAS AMOSTRAS

As etapas do cleanup podem ser importantes nos métodos de IR e gravimétricos porque estes métodos são muito sensíveis às interferências de hidrocarbonetos que não são do petróleo.

As etapas de cleanup não são sempre parte do processo analítico, mas quando são necessárias, objetivam a remoção de compostos interferentes, o isolamento de uma fração particular do petróleo e a concentração dos analitos de interesse.

As técnicas empregadas para extrair os analitos de interesse podem freqüentemente extrair também os compostos interferentes. Os compostos polares tais como gorduras, proteínas, e pequenas moléculas biológicas podem ser identificadas erroneamente como constituintes do petróleo. As técnicas de cleanup da amostra podem ser usadas para remover esses compostos. Em uma situação ideal, somente os compostos interferentes são removidos, mas na realidade, alguns constituintes polares do petróleo também podem ser removidos.

Duas técnicas são usadas para o cleanup de extratos de petróleo. Em uma técnica, os compostos interferentes são removidos passando o extrato através de uma coluna de vidro recheada com um adsorvente. Uma segunda é a agitação do extrato com o adsorvente, removendo então o adsorvente por filtração.

Três das técnicas de cleanup promulgadas pela EPA envolvem remoção dos compostos interferentes através de uma coluna recheada com adsorvente. O método USEPA 3611 é um cleanup que usa alumina como adsorvente para remover os compostos interferentes e separar os compostos de petróleo em frações alifáticas, aromáticas e polares. As frações podem ser analisadas separadamente ou combinadas para uma medida total de TPH. O método USEPA 3630, é o método de cleanup que usa sílica gel como adsorvente. É a

técnica mais comum, usada nos extratos de PAHs e análises de fenol. Variações desta técnica são usadas no cleanup do método 418.1 de USEPA antes da análise por IR. O método 3640 da USEPA usa permeação em gel, que atua segundo o princípio de exclusão por tamanho. As macromoléculas tais como lipídeos, polímeros, e de proteínas são removidas do extrato da amostra. Extratos obtidos de solos com atividade biológica elevada podem ser limpos por este método.

O método 3660 de USEPA é usado para a remoção do enxofre. Esta técnica usa o cobre, o mercúrio, e o sulfeto do tetrabutílamônio como compostos que não são de enxofre. O enxofre é um composto interferente para a análise do hidrocarboneto de petróleo, particularmente para sedimentos. Os compostos contaminados com enxofre são muito comuns em combustíveis e em petróleos brutos pesados e em locais de refinaria (TPH Criteria Working Group, 1998). O enxofre elementar está freqüentemente presente em combustíveis. Ainda o mesmo grupo de pesquisa menciona que os níveis elevados do enxofre podem ser medidos como o TPH, por algumas técnicas se a etapa do cleanup não for usada.

A Tabela 3 mostra os resultados das análises de TPH (método 418.1 USEPA) antes e depois de cleanups utilizando sílica gel.

Tabela 3. Efeito da sílica gel na remoção de interferências biogênicas dos hidrocarbonetos. Groundwater Analytical Bulletin, (Buzzards Bay: Groundwater Analytical Inc. 1991). Concentração de TPH dadas em mg.kg⁻¹.

Material Orgânico	Antes da Adição de Sílica Gel	Depois da Primeira Adição de Sílica Gel	Depois da Segunda Adição de Sílica Gel	Depois da Terceira Adição de Sílica Gel
Agulhas frescas de Pinheiro	1.6000	1700	1400	-
Cascas de Pinheiro	2.400	380	370	-
Compostos de agulhas frescas de Pinheiro	1.200	70	67	-
Semente de Bordo	7.100	1.600	1500	-
Carvalho Seco	18.000	4.800	4.600	-
Gramma seca	14.000	4.500	2.700	2.600
Noz	9.700	4.500	1.300	1.200

Estes resultados ilustram a eficiência limitada de cleanups múltiplos de sílica gel para a remoção de interferências biogênicas de hidrocarbonetos.

Devido estas limitações e as dificuldades em reproduzir os resultados, a etapa de cleanup nem é realizada, mesmo sendo recomendada no método USEPA 418.1 para as determinações de TPH por IR. Isto é válido nos casos em que a amostra possui concentrações elevadas de hidrocarbonetos de petróleo em relação aos outros hidrocarbonetos biogênicos e quando não se necessita de respostas exatas.