



**Instituto Superior de Engenharia do Porto**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

**Estudo da influência do teor em água e do conteúdo em  
minerais de argila na distribuição do benzeno pelas diferentes  
fases de solos graníticos**

**Gustavo Filipe Leão Mota**

163 isep Instituto Superior de Engenharia do Porto  
ANOS







**Instituto Superior de Engenharia do Porto**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

**Estudo da influência do teor em água e do conteúdo em minerais de argila na distribuição do benzeno pelas diferentes fases de solos graníticos**

**Gustavo Filipe Leão Mota**

**1090504**

*Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente**, realizada sob a orientação da Doutora. Manuela Carvalho, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP e Doutora. Maria Cristina Vila, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP*



## **Júri**

### **Presidente**

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé

*Professor Coordenador com Agregação, Instituto Superior de Engenharia do Porto*

Doutora Maria Eugénia Oliveira Lopes

*Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto*

Doutora Maria Manuela Martins de Carvalho

*Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto*

Doutora Maria Cristina da Costa Vila

*Professora Auxiliar, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*

Doutor José Tomás Veiga Soares de Albergaria

*Técnico Superior, REQUIMTE/LAQV-GRAQ, Instituto Superior de Engenharia do Porto*

---

A tese de **mestrado em engenharia geotécnica e geoambiente (MEGG)** foi apresentada e defendida em prova pública, pelo Licenciado **Gustavo Filipe Leão Mota**, no Auditório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Geotécnica (ISEP) em 27 de Julho de 2015 mediante o júri nomeado, em que foi atribuída, por unanimidade, a classificação final de **16 (dezasseis) valores**, cuja fundamentação se encontra em acta. Todas as correções pontuais determinadas pelo júri, e só essas, foram efectuadas.

---

***Dedico esta tese....***

*À minha família que me apoiou durante este percurso de seis anos*



## **Agradecimentos**

Durante este período, confesso que todo o trabalho que tive com esta dissertação nunca seria suficiente. Existiram muitas contrariedades, mas tudo que passei ano lectivo levou-me a este momento, e não trocaria por nada. Sempre me mantive positivo durante todo o trabalho, com a ajuda de um grupo de pessoas que tiveram relação directa ou indirecta ao meu trabalho, e ao qual eu tenho que agradecer por tudo que fizeram por mim e pelo meu trabalho. Em particular quero agradecer:

À Professora Doutora Manuela Carvalho e à Professora Doutora Maria Cristina Vila, pela oportunidade dada para o desenvolvimento deste projecto, pelos ensinamentos, pelo rigor que aplicaram ao meu trabalho, por me fazerem crescer como individuo, por todo o apoio e disponibilidade na conclusão desta etapa da minha vida.

Aos meus colegas do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP por me terem apoiado e pela força que me deram durante este ano.

Ao CERENA-FEUP e todas as pessoas ligadas por disponibilizar as suas instalações e equipamentos e por todo o apoio concedido durante a execução deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP por todo o apoio concedido durante este período.

À FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo suporte financeiro através do projecto FCT – PTDC/AAG-TEC/4403/2012 (ISIS).

Por último quero agradecer à minha família, nomeadamente ao meu Pai, à minha Mãe, à minha irmã Ana e a minha avó Júlia, pelos momentos bons, pelos momentos maus, por tudo, não só neste ano que passou, mas toda a minha vida. Agradeço por me moldarem na pessoa que sou hoje. Todos os sacrifícios foram para vos orgulhar, e o encerramento desta etapa é o culminar de seis anos em que dei tudo o que tinha por mim e por vocês. Obrigado



### **Palavras-chave**

Sorção, benzeno, teor em água, composição mineralógica

### **Resumo**

O principal objectivo de desenvolvimento desta tese é a análise da adsorção de benzeno em solos residuais graníticos. A contaminação dos solos por combustíveis derivados do petróleo é uma problemática bastante actual, sendo que a remediação dos solos contaminados necessita de um vasto conjunto de conhecimentos relativos ao comportamento dos solos e dos contaminantes. Uma das grandes questões que se levanta é a incerteza sobre o efeito das características mineralógicas do solo na distribuição e na disponibilidade dos contaminantes o que condiciona a eficiência da remediação dos solos e dificulta a escolha da tecnologia de remediação mais adequada. Nesta tese a contaminação do solo por benzeno foi realizada com diferentes níveis de contaminação e em seguida, foi determinada a concentração na fase gasosa. Definiram-se níveis de contaminação entre 0,5 mg e 439 mg de benzeno por quilograma de solo húmido, sendo que o intervalo entre cada adição foi determinado pela condição de equilíbrio, ou seja, quando a concentração de benzeno na fase gasosa se mantivesse aproximadamente constante em dois dias consecutivos de modo a analisar a distribuição do benzeno pelas diferentes fases do solo. Para tal foram construídas isotérmicas de adsorção, com posterior ajuste de modelos matemáticos, sendo utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Polinomial de 3º Grau

A preparação do solo residual granítico foi realizada previamente. Numa primeira fase os solos foram peneirados e secos de modo a obter uma granulometria controlada e um teor em água semelhante e aproximadamente nulo. De seguida, cada amostra foi preparada de acordo com dois objectivos: os ensaios destinados ao estudo da influência do teor em água apresentassem o mesmo solo com diferentes teores em água e que os ensaios destinados ao estudo da influência dos minerais de argila apresentassem composições mineralógicas diferentes para o mesmo teor em água, substituindo parte da fracção argilosa por quartzo.

A quantificação das concentrações de benzeno na fase gasosa, realizou-se por cromatografia GC-FID, sendo que foram obtidas as áreas do pico dos cromatogramas, para posterior transformação em concentrações aplicando a curva de calibração. Posteriormente foram calculadas as concentrações de benzeno nas restantes fases dos solos, de modo a analisar a distribuição do benzeno nas diferentes fases.



**Keywords**

Sorption, benzene, water content, mineralogical composition

**Abstract**

The main objective of this thesis is the study of the adsorption of benzene in residual granitic soils. The contamination of soils by petroleum fuel products is, actually, a great problem and the remediation of contaminated soil needs a wide range of knowledge about soils and contaminants properties. One of the great questions raised is the uncertainty about the effect of the mineralogical soil composition and its availability during soil remediation, which affects the efficiency of soil remediation and makes more difficult the choice of the most suitable remediation technology. In this thesis the benzene contamination of soils was made with different levels and after that, the concentration in gas phase was determined. The contamination levels were between 0,5 mg and 439 mg of benzene per kilogram of wet soil, the interval between each benzene addition was determined by the equilibrium condition, the system reach the equilibrium condition when the concentration of benzene in gas phase remained approximately constant in two consecutive days to analyse the benzene distribution in the different soil phases. As such adsorption isotherms were constructed, with subsequent mathematical model adjustment, in which Langmuir, Freundlich and Third Degree Polynomial models were used.

The residual granitic soil preparation was made previously. At the beginning, the soils were sieved and dried to obtain a controlled particle size distribution and similar water content approximately zero. After that, each sample was set accordingly two main objectives: the trials destined for the study of the influence of water content presented the same soil with different water contents and the trials destined for the study of the influence of clay minerals presented different mineralogical compositions for the same water content, replacing part of the clay soil fraction with quartz.

The quantification of the concentrations of benzene in gas phase was carried out by chromatographic GC-FID to obtain the chromatograms areas and after that transformed in concentrations by applying the calibration curve. Subsequently the concentrations of benzene in the remaining soils phases were calculated, in order to analyse the distribution of benzene in the different phases.



## Índice Geral

<b>Capítulo I - Introdução</b> .....	<b>9</b>
1.1 Objectivos e Importância do Tema .....	10
1.2 Organização do Trabalho .....	11
1.3 O Solo como Recurso .....	11
1.3.1 Características Principais do Solo .....	13
1.4 Síntese da Geologia e dos Solos em Portugal .....	15
1.5 Contaminação de Solos .....	20
1.6 Distribuição dos Contaminantes pelas Fases do Solo .....	23
1.6.1 Partição de Contaminante entre as Fases Gasosa e Líquida .....	25
1.6.2 Distribuição de Contaminante na Fase Sólida .....	27
1.7 Isotérmicas de Adsorção .....	29
1.8 Análise das Isotérmicas de Adsorção .....	31
1.8.1 Modelo de Freundlich.....	31
1.8.2 Modelo de Langmuir .....	32
1.8.3 Modelo Polinomial de 3º Grau .....	33
1.9 Selecção de Solos .....	33
1.10 Contaminante Seleccionado .....	34
<b>Capítulo II - Materiais e Metodologia</b> .....	<b>39</b>
2.1 Materiais .....	41
2.1.1 Reactores .....	41
2.1.2 Reagentes .....	41
2.1.3 Equipamentos.....	41
2.2 Metodologia .....	43
2.2.1 Amostragem e Preparação dos Solos .....	43
2.2.2 Caracterização dos Solos .....	44
2.2.3 Quantificação dos Contaminantes.....	45
2.2.4 Estudo da Distribuição de Contaminantes .....	45
<b>Capítulo III - Resultados</b> .....	<b>49</b>
3.1 Caracterização do Solo .....	51
3.1.1 Caracterização Geológica do Solo.....	51
3.1.2 Caracterização Geotécnica e Física.....	52
3.1.3 Caracterização Química do Solo .....	54
3.2 Análise dos Dados Experimentais .....	56
3.2.1 Concentração do Benzeno na Fase Gasosa .....	56
3.2.2 Distribuição dos Contaminantes nas Fases do Solo.....	57
3.2.2.1 Distribuição Mássica dos Contaminantes no Solo .....	58
3.2.2.2 Distribuição da Concentração de Contaminante no Solo .....	61
3.2.3 Isotérmicas de Adsorção .....	67
3.2.4 Aplicação de Modelos Matemáticos .....	69
<b>Capítulo IV – Conclusões</b> .....	<b>75</b>

4.1	Conclusões.....	77
4.2	Perspectivas Futuras .....	79
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>81</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>87</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Principais unidades morfoestruturais na Península Ibérica (Carvalho, 2014); 1 – Bacias; 2 – Orlas e Cadeias moderadamente deformadas; 3 – Cadeias Alpinas; 4 – Soco Hercínico .....	Pág. 16
<b>Figura 1.2</b> – Carta Geológica de Portugal Continental (Carvalho, 2014) .....	Pág. 18
<b>Figura 1.3</b> – Carta dos Solos de Portugal, segundo o Atlas do Ambiente Digital (Carvalho, 2014) .....	Pág.19
<b>Figura 1.4</b> – Actividades causadoras de focos de contaminação na Europa (EEA, 2014) .....	Pág.21
<b>Figura 1.5</b> – Tipos de contaminantes que mais afectam os solos e as águas, na Europa (EEA, 2014).....	Pág.22
<b>Figura 1.6</b> – Esquema ilustrativo da distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases do solo (Carvalho, 2014) .....	Pág.24
<b>Figura 1.7</b> – Ilustração da cobertura da superfície mineral em função do teor de água (Carvalho, 2014) .....	Pág.28
<b>Figura 1.8</b> – Isotérmicas de Adsorção segundo IUPAC (Mays et al, 2014) .....	Pág.30
<b>Figura 2.1</b> – a) Válvulas Mininert; b) Frascos Erlenmayer utilizados para os ensaios .....	Pág.41
<b>Figura 2.2</b> – a) Cromatógrafo GC-2010 Shimadzu utilizado para os trabalhos experimentais; b) Seringa de Gases ILS utilizada nos trabalhos experimentais, de 250 mL .....	Pág.42
<b>Figura 2.3</b> – a) Local da colheita do solo residual granítico (SR0); b) Local da colheita do quartzo (Qtz) .....	Pág.43
<b>Figura 3.1</b> – Localização do ponto de amostragem do solo residual granítico (SR) usando a Carta Geológica de Portugal com escala 1/200000 – Folha 1 (Carvalho, 2014) .....	Pág.51
<b>Figura 3.2</b> – Curvas granulométricas de cada um dos solos estudados .....	Pág.52
<b>Figura 3.3</b> – Triângulo de Feret aplicado aos solos experimentais de solo residual granítico .....	Pág.54
<b>Figura 3.4</b> – Gráfico da curva de calibração efectuado para o intervalo de concentração definido .....	Pág.57
<b>Figura 3.5</b> – Distribuição mássica do contaminante nas diferentes fases, nos ensaios com solos com diferentes teores de água; a) SR0_20; b) SR0_15; c) SR0_10; d) SR0_05 .....	Pág.59
<b>Figura 3.6</b> – Distribuição mássica do contaminante nas diferentes fases, nos ensaios com solos com diferentes composições mineralógicas; a) SR1; b) SR2; c) SR3 .....	Pág.61

**Figura 3.7** – Evolução das concentrações de contaminante nas diferentes fases, nos ensaios em solos com diferentes teores de água; a) SR0\_20; b) SR0\_15; c) SR0\_10; d) SR0\_05 .....Pág.63

**Figura 3.8** – Evolução das concentrações de contaminante nas diferentes fases, nos ensaios em solos com diferentes composições mineralógicas; a) SR1; b) SR2; c) SR3 .....Pág.65

**Figura 3.9** – Isotérmicas de equilíbrio utilizando o solo seco; a) Com diferentes teores de água; b) Com diferentes composições mineralógicas .....Pág.68

**Figura 3.10** – Isotérmicas de equilíbrio utilizando o solo húmido; a) ensaios com diferentes teores de água; b) ensaios com diferentes composições mineralógicas .....Pág.69

**Figura 3.11** – Ajustes efectuados com recurso a modelos matemáticos nas Isotérmicas obtidas dos ensaios com diferentes teores de água; a) SR0\_20; b) SR0\_15; c) SR0\_10; d) SR0\_5 .....Pág.72

**Figura 3.12** – Ajustes efectuados com recurso a modelos matemáticos nas Isotérmicas obtidas dos ensaios com diferentes composições; a) SR1; b) SR2; c) SR3 .....Pág.73

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> – Classificação dos constituintes do solo, de acordo com a sua dimensão .....	Pág.14
<b>Tabela 1.2</b> – Propriedades físicas e químicas do Benzeno (ATSDR, 2007) .....	Pág.35
<b>Tabela 1.3</b> – Valores guia de benzeno para utilização (Jeffries et al, 2009) .....	Pág.37
<b>Tabela 2.1</b> – Equipamentos utilizados nos trabalhos experimentais .....	Pág.42
<b>Tabela 2.2</b> – Localização e colheita das amostras de solo residual granítico e de quartzo .....	Pág.43
<b>Tabela 2.3</b> – Composição e volumes dos ensaios .....	Pág.46
<b>Tabela 3.1</b> – Caracterização geotécnica dos solos utilizados nos trabalhos experimentais .....	Pág.53
<b>Tabela 3.2</b> – Caracterização Física do solo SR0 (Carvalho, 2014) .....	Pág.54
<b>Tabela 3.3</b> – Análise de compostos inorgânicos presentes no solo residual granítico SR0 (Carvalho, 2014) .....	Pág.55
<b>Tabela 3.4</b> – Caracterização Química do solo residual granítico natural SR0 (Carvalho, 2014) .....	Pág.55
<b>Tabela 3.5</b> – Parâmetros obtidos na construção das curvas de calibração .....	Pág.56
<b>Tabela 3.6</b> – Resultados obtidos, no sistema trifásico, no ajuste modelos de Freundlich, Langmuir e Polinomial .....	Pág.70



## Índice de Equações

<b>Equação 1.1</b> – Equação do Modelo de Freundlich.....	Pág. 30
<b>Equação 1.2</b> – Linearização da Equação do Modelo de Freundlich.....	Pág. 30
<b>Equação 1.3</b> – Equação do Modelo de Langmuir.....	Pág. 30
<b>Equação 1.4</b> – Linearização da Equação do Modelo de Langmuir.....	Pág. 31
<b>Equação 1.5</b> – Equação Geral do Modelo Polinomial com várias variáveis preditoras.....	Pág. 31
<b>Equação 1.6</b> – Equação utilizada para o ajustamento ao Modelo Polinomial de 3ºGrau.....	Pág. 31
<b>Equação 2.1</b> – Concentração de Contaminante nos padrões.....	Pág. 44
<b>Equação 2.2</b> – Concentração de Contaminante na Fase Líquida.....	Pág. 45
<b>Equação 2.3</b> – Massa de Contaminante na Fase Líquida.....	Pág. 45
<b>Equação 2.4</b> – Massa de Contaminante na Fase Gasosa.....	Pág. 45
<b>Equação 2.5</b> – Massa de Contaminante na Fase Sólida.....	Pág. 45
<b>Equação 2.6</b> – Concentração de Contaminante na Fase Sólida.....	Pág. 46
<b>Equação 3.1</b> – Índice de Plasticidade.....	Pág. 52
<b>Equação 3.2</b> – Coeficiente de Uniformidade.....	Pág. 52
<b>Equação 3.3</b> – Coeficiente de Curvatura.....	Pág. 52
<b>Equação 3.4</b> – Actividade de Argilas.....	Pág. 52



## **Capítulo I - Introdução**

## 1.1 Objectivos e Importância do Tema

O presente trabalho tem como objectivo principal avaliar o efeito da variação do teor em água e da composição mineralógica na sorção do benzeno em solos graníticos. Com o objectivo de efectuar o estudo da partição do benzeno entre as fases sólida, líquida e gasosa dos solos realizaram-se ensaios laboratoriais, nomeadamente ensaios de cromatografia. Aos dados experimentais obtidos, foram ajustados modelos matemáticos que permitiram o estudo da distribuição do benzeno pelas diferentes fases e a construção e interpretação das isotérmicas de sorção. O trabalho realizado está integrado no projecto de investigação financiado pela FCT – PTDC/AAG-TEC/4403/2012 (ISIS). Os trabalhos laboratoriais decorreram nos laboratórios FEUP/CIGAR.

Os solos utilizados no decurso deste trabalho foram sujeitos a peneiração e secagem. Estes processos visam o controlo da composição mineralógica de cada amostra, bem como assegurar que os solos apresentavam, inicialmente, um teor de água aproximadamente igual. Os solos utilizados foram sujeitos a processos de autoclavagem, de modo a garantir a sua esterilização. Após o processo de autoclavagem, procedeu-se à determinação da concentração de benzeno na fase gasosa com recurso a cromatografia, realizada com um intervalo de uma semana, depois da indução de cada patamar de contaminação, de modo a que atingissem o equilíbrio. Com esta ideia geral, os trabalhos efectuados no decurso da tese permitiram atingir os seguintes objectivos:

- ✓ Estudar a distribuição da contaminação nas diferentes fases dos solos de um dos produtos provenientes da refinação do petróleo, o benzeno, em estado estacionário;
- ✓ Construir isotérmicas de adsorção que permitam avaliar o comportamento do contaminante nas diferentes fases;
- ✓ Aplicar, aos dados experimentais, modelos matemáticos e verificar a sua capacidade de simular a fenomenologia em estudo;
- ✓ Analisar o modo como as propriedades físicas, químicas e geotécnicas do solo residual granítico influenciam a distribuição e sorção do benzeno.

O tema desta tese incide sobre uma problemática antiga mas ainda muito actual e corrente no dia-a-dia, a contaminação de solos por produtos petrolíferos. O estudo do comportamento destes produtos num material tão complexo e heterogéneo como os solos naturais, através da análise da sua partição pelas diferentes fases do solo, à luz das propriedades físicas, químicas e geotécnicas, permite uma maior compreensão do processo de distribuição do contaminante pelo solo. Este conhecimento aprofundado, devidamente integrado no processo de remediação do solo,

permitirá melhorar as abordagens práticas, levando a que as perdas de funcionalidade e de aptidão processuais sejam reduzidas, para inúmeras actividades de índole humana.

## **1.2 Organização do Trabalho**

Esta tese encontra-se organizada em quatro capítulos, bibliografia e anexos. No presente capítulo (Capítulo 1) faz-se uma introdução ao tema, explica-se a importância da problemática, como afecta o dia-a-dia e como se aborda, de forma sucinta, os aspectos científicos das áreas envolvidas na problemática da sorção nos solos, nomeadamente no estudo da distribuição do benzeno pelas diferentes fases do solo utilizado.

No Capítulo 2 faz-se uma descrição dos materiais, reagentes e equipamentos utilizados e apresentam-se os métodos de trabalho utilizados na caracterização e classificação dos solos em estudo, na execução dos trabalhos experimentais e na metodologia de estudo da partição dos contaminantes pelas diferentes fases dos solos.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados, analisam-se os seus significados, é apresentado o modo como foram sendo integrados e como permitiram a evolução dos estudos já efectuados.

No Capítulo 4 apresentam-se as conclusões possíveis a partir dos resultados alcançados, fazendo análise global à problemática levantada durante os trabalhos desta tese de mestrado.

Nos Anexos são apresentados os dados experimentais que conduziram aos resultados sintetizados no Capítulo 4.

## **1.3 O Solo como Recurso**

Existem diferentes maneiras de classificar os solos: pela sua origem, pela sua evolução, pela presença ou não de matéria orgânica, pela estrutura e pelo preenchimento dos vazios, entre outros. A definição de solo varia, também, de acordo com os objectivos que se pretendem alcançar com a sua utilização e tem evoluído ao longo dos anos, havendo inúmeras definições, seja de índole geológica seja do ponto de vista de utilização do mesmo, como por exemplo solos com utilidade agrícola, utilidade industrial ou utilidade habitacional. Independentemente da definição que se lhe pretenda atribuir, é inquestionável que grande parte da superfície da Terra está coberta por solos, pelo que se lhe reconhece grande importância. É possível efectuar um comparativo entre o ser humano e a Terra, onde os solos que compõem o nosso planeta podem

ser considerados como a “pele” da Terra, porque constituem uma interface entre os vários sistemas da Terra como a litosfera, o atmosfera e a hidrosfera, o local onde se aloja a maior parte da biosfera, desempenhando inúmeras funções e prestando serviços vitais à humanidade (Carvalho, 2014). Assim, é necessário reforçar a importância que os solos representam na vida, com o intuito de preservar algo que se apresenta como essencial a inúmeras actividades de apoio à humanidade, e não só, porque os solos se apresentam como um local onde se pode encontrar uma enorme biodiversidade, reservas de carbono ou locais de armazenamento de água subterrânea.

O solo retém duas vezes mais carbono orgânico do que a vegetação. O solo, na União Europeia contém mais de 70 mil milhões de toneladas de carbono orgânico, o que corresponde a cerca de 7% do carbono global total. Mais de metade do carbono armazenado no solo da UE encontra-se nas turfeiras da Finlândia, da Irlanda, da Suécia e do Reino Unido (EEA, 2010a). Para se contextualizar este valor, basta pensar que os Estados-Membros da UE emitem 2 mil milhões de toneladas de carbono, todos os anos, provenientes de várias fontes. Assim, o solo desempenha um papel decisivo nas alterações climáticas, sendo que até mesmo uma minúscula perda de 0,1% de carbono dos solos europeus é equivalente às emissões de carbono de 100 milhões de carros nas estradas. Este aumento corresponde a cerca de metade do actual parque automóvel da União Europeia (EEA, 2010).

A problemática da degradação dos solos não tem só consequências ambientais. Os solos têm inúmeras funções de apoio às actividades humanas, sendo que a sua degradação afecta essas actividades, ocorrendo um efeito negativo do ponto de vista económico e social. Esse efeito é exponenciado devido ao facto da renovação os solos ser muito lenta, efectuada não ao longo de uma escala de tempo humano mas sim numa escala de tempo geológica, sendo que a sua renovação é feita ao longo de milhares de anos. Como tal, o solo de qualidade tornou-se um recurso finito, com limitações, se for visto do ponto de vista de escala de tempo humana, sem capacidade de se auto-regenerar. Segundo Mateus (2008), para uma camada de 30 centímetros de solo se formar, levará cerca de 1000 a 10000 anos, o que salienta a necessidade de preservação dos solos que cobrem a superfície da Terra, tendo em vista não só a sua conservação mas também a preservação da raça humana (Carvalho, 2014).

A preservação do solo como um todo não pode ser vista como um processo simples. Depende da conservação de todas as suas características geológicas, físicas, químicas e biológicas para que o solo apresente qualidade. Por todo o mundo, os solos são explorados em serviço do Homem, não havendo uma renovação do mesmo no final das actividades, acontecendo casos de sobre

exploração, abandono, degradação total das características intrínsecas e até situações em que são afectados de maneira irreversível sem qualquer hipótese de reabilitação. Isto acontece devido ao impacte que as actividades industriais e agrícolas, entre outras têm no solo, levando a situações extremas de impermeabilização, contaminação, erosão e perda de carbono orgânico armazenado. Esta incapacidade do ser humano preservar propriedades essenciais do solo levantará problemas futuros podendo-se encontrar numa situação limite de sobre exploração e sem capacidade de regeneração em muitas zonas da superfície da Terra.

### **1.3.1 Características Principais do Solo**

Em termos de características principais, os solos apresentam-se como meios heterogéneos e porosos, formados por materiais rochosos erodidos e vegetação. No entanto, a sua génese é muito complexa, porque são produto de rochas já existentes na crosta terrestre, que ao longo do tempo, por meio de processos físicos, químicos e biológicos, sofreram alterações, dando origem a diferentes solos em função do tipo de rocha-mãe, da intensidade e tipo de processos operantes, podem assim formar-se solos com características mineralógicas, físicas, químicas e biológicas muito variadas. Quanto ao seu modo de formação, os solos são classificados em solos residuais e solos sedimentares, dependendo da existência ou não de um agente de transporte na sua formação, respectivamente. Os solos residuais são os solos que permaneceram no local de meteorização, ou seja o local de jazida da rocha mãe, sem que sofram transporte. Os solos sedimentares são os solos, que após sofrerem processos de meteorização, sofreram transporte, onde os sedimentos foram levados do seu local de origem pelos agentes de transporte e que, posteriormente depositaram-se, formando um depósito sedimentar (Carvalho, 2014).

Admite-se que os solos apresentam três fases distintas; são constituídos por uma fase gasosa, uma fase líquida e uma fase sólida, resultado da heterogeneidade e da porosidade do meio. A fase gasosa é constituída por ar, por vezes rarefeito em oxigénio e com uma percentagem grande de dióxido de carbono. A fase líquida é constituída pela água presente no solo (que se pode manifestar como livre ou não-livre, mediante o comportamento pelicular e/ou capilar, dentro dos espaços vazios da matriz sólida). A fase sólida é constituída por partículas minerais e matéria orgânica, que formam uma matriz complexa que funciona como o esqueleto do solo. Devido complexidade da fase sólida, o seu estudo deve ser detalhado, nomeadamente na fracção mineral mais fina.

A fracção mineral de um solo apresenta inúmeras características de grande importância como, por exemplo, a sua composição mineralógica, a dimensão dos grãos e a variedade de formas que as suas partículas apresentam. Estas características condicionam o comportamento do solo. A fracção mineral divide-se em lotes de dimensões, que apresentam diferenças em relação à mineralogia e ao comportamento químico.

O solo é composto por diferentes tipos de minerais: minerais primários, como por exemplo o quartzo ou os feldspatos, que são herdados da rocha-mãe, mantendo a sua composição inalterada; minerais secundários, como por exemplo os minerais de argila ou os carbonatos de cálcio, que podem ser sintetizados no próprio solo a partir dos produtos de meteorização dos minerais primários menos resistentes, resultado de alterações da estrutura de certos minerais primários, que ocorrem também no próprio solo ou herdados do material originário (Sampaio, 2006). A fracção mineral sólida dos solos é normalmente estudada quanto à sua granulometria. Os constituintes do solo, no que toca à granulometria, podem ser classificados de acordo com as dimensões apresentadas na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1 – Classificação dos constituintes do solo, de acordo com a sua dimensão**

<b>Designação</b>	<b>Dimensão de Partículas (mm)</b>
<b>Blocos ou calhaus</b>	> 60 mm
<b>Seixos ou Cascalho</b>	2 a 60 mm
<b>Areias</b>	0,06 a 2 mm
<b>Siltes</b>	0,002 a 0,06 mm
<b>Argilas</b>	< 0,002 mm

Caracterizando as partículas que formam um solo, verifica-se que as partículas de dimensões maiores são constituídas por minerais resistentes, apresentando na sua constituição minerais alumino-silicatados, ao passo que as partículas de menor dimensão, denominadas de partículas argilosas, apresentam características únicas, como por exemplo, características dimensionais, a sua forma e composição mineralógica, o que fazem com que estas partículas sejam a componente mais activa dentro do solo. As argilas, na sua grande maioria, são alumino-silicatados hidratados, com uma forma laminar que aumenta a superfície específica das partículas destes minerais para valores muito elevados (Matos Fernandes, 2006). Segundo o mesmo autor, “a forma laminar dos minerais de argila faz com que as suas moléculas se apresentem muito próximas da superfície, apresentando forças com natureza eléctrica negativa que atraem moléculas de água e iões positivos”. Verifica-se que, para além de apresentarem uma elevada área superficial, os minerais de argila são quimicamente activos, devido em grande parte à sua mineralogia e forma. É

importante, assim, o estudo da fracção argilosa de um solo devido às características únicas, que lhe conferem propriedades químicas que influenciam o comportamento do solo.

A natureza dinâmica da fracção argilosa é caracterizada por apresentar partículas individuais extremamente pequenas, sendo que as partículas abaixo de 1 micrómetro são consideradas de tamanho coloidal (Brady, 1984). Estas partículas argilosas apresentam grande área de superfície por unidade de massa e presença de cargas de superfície para as quais os iões e a água são atraídos. As propriedades químicas e físicas do solo são em grande parte controladas pelos minerais de argila que se comportam como centros de actividade em torno dos quais as reacções químicas e as trocas de nutrientes ocorrem. Além disso, ao atrair iões às suas superfícies, as argilas protegem temporariamente nutrientes essenciais a partir de lixiviação e depois libertam-nos lentamente para o uso das plantas (Brady, 1984). Devido às suas cargas de superfície, que também actuam como "pontes de contacto" entre as partículas maiores, ajuda a manter estável a estrutura granular do solo. Em termos de superfície específica, uma grama de partículas argilosas coloidais é pelo menos 1000 vezes maior do que 1 grama de areia grossa (Brady, 1984).

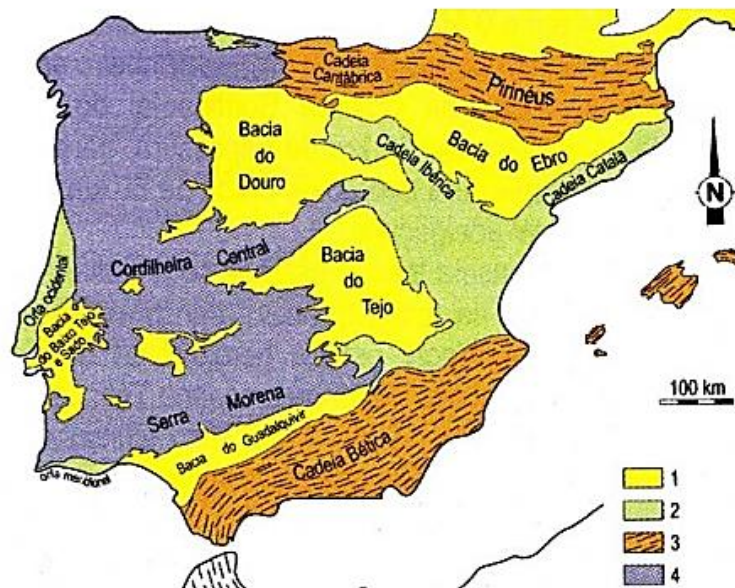
A fracção argilosa, em termos de carga, considera-se electronegativa, nomeadamente nas partículas coloidais. Consequentemente, centenas de milhares de iões carregados positivamente (catiões) são atraídos para cada cristal coloidal (por exemplo,  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), formando uma dupla camada iónica. A partícula coloidal constitui a camada iónica interior, sendo essencialmente um anião de grandes proporções, e a camada externa é formada por uma nuvem de catiões soltos que são atraídos para as superfícies carregadas negativamente (Brady, 1984). Associado com a camada de catiões que habitam as superfícies disponíveis para a adsorção das partículas argilosas, encontram-se moléculas de água, que são transportadas por alguns catiões adsorvidos, devido à natureza hidratada que estes catiões apresentam (Brady, 1984).

## **1.4 Síntese da Geologia e dos Solos em Portugal**

Na Península Ibérica, existem unidades morfoestruturais importantes. Segundo Ribeiro et al (1979), o maciço mais representativo é o Maciço Hespérico ou Maciço Antigo, sendo a unidade geomorfológica mais antiga da Península Ibérica, correspondendo a uma antiga cordilheira formada após a colisão da Laurásia com a Gondwana durante o Paleozóico, formando um planalto sobrelevado ao mar, adjacente ao qual se instalaram posteriormente as bacias sedimentares. A Cordilheira Central divide o Maciço Antigo em duas importantes partes, a Meseta Norte que é drenada pelo Rio Douro e correspondendo ao Norte de Portugal e outra

parte, denominada de Meseta Sul com drenagem nos rios Guadiana, Sado e Tejo, correspondente às zonas Centro e Sul de Portugal (Carvalho, 2014).

Em Portugal, é possível identificar cinco grandes unidades morfoestruturais: o maciço Hésperico ou Antigo, a Orla Ocidental, a Orla Meridional, as Bacias do Baixo Tejo ou Sado e a Margem Continental. A Figura 1.1 ilustra as principais unidades morfoestruturais presentes na Península Ibérica.



**Figura 1.1 – Principais unidades morfoestruturais na Península Ibérica (Carvalho, 2014); 1 – Bacias; 2 – Orlas e Cadeias moderadamente deformadas; 3 – Cadeias Alpinas; 4 – Soco Hercínico**

O Maciço Hésperico é a unidade geológica que ocupa maior extensão do território português, ocupando cerca de três quartos da área de Portugal Continental. As litologias correspondentes aos tipos de rochas encontradas no Maciço Antigo são designadas por rochas cristalinas ou duras (Almeida et al, 2000). Trata-se de um conjunto constituído por rochas sedimentares, ígneas e metamórficas ante-mesozóicas, consolidadas sobretudo aquando dos movimentos hercínicos. O Maciço Hespérico ocupa a parte ocidental e central da Península Ibérica e constitui o núcleo primitivo e fundamental do território. À volta do Maciço Hespérico dispõem-se as restantes unidades constituintes da Península Ibérica. Devido ao facto de ter sido dobrado e metamorfozido (muitas vezes com granitização) durante a orogenia hercínica, o Maciço Hespérico tornou-se no núcleo resistente ao dobramento alpino (Araújo, 1995).

As bacias do Tejo e do Sado são orientadas segundo acidentes de direcção, respectivamente NE-SW e NW-SE. Trata-se de rifts embrionários que se abriram no início do Cenozóico com uma sedimentação geralmente continental, com incursões marinhas nas áreas ocidentais, onde chegou a transgressão miocénica. Como são relativamente recentes e pouco espessas, estas bacias estão pouco deformadas, apresentando, normalmente, estruturas acinais ou monoclinais de baixo pendor (Araújo, 1995).

Durante o Mesozóico instalou-se no lugar da Orla Ocidental uma fossa alongada segundo a direcção NNE-SSW. O transporte de sedimentos fez-se a partir do Maciço Hespérico, situado a Este, mas também a partir de uma área continental situada a Oeste. Verifica-se que os sedimentos se enriquecem em elementos detríticos à medida que se caminha para Oeste, a partir do centro da bacia. O estilo tectónico da Orla Ocidental caracteriza-se pela presença de famílias de acidentes de direcções variadas. A evolução geológica da Orla Meridional é semelhante à Orla Ocidental (Araújo, 1995).

Todos os processos geológicos que incidiram sobre as unidades morfoestruturais supracitadas originaram uma variedade de litologias em Portugal. O território português está coberto de materiais rochosos com inúmeras características diferenciadoras, sendo possível, assim, encontrar inúmeras variedades do mesmo material rochoso em locais diferentes. A Figura 1.2 ilustra uma versão simplificada da Carta Geológica de Portugal, onde é possível verificar a variedade de tipos de rochas por todo o território continental de Portugal.

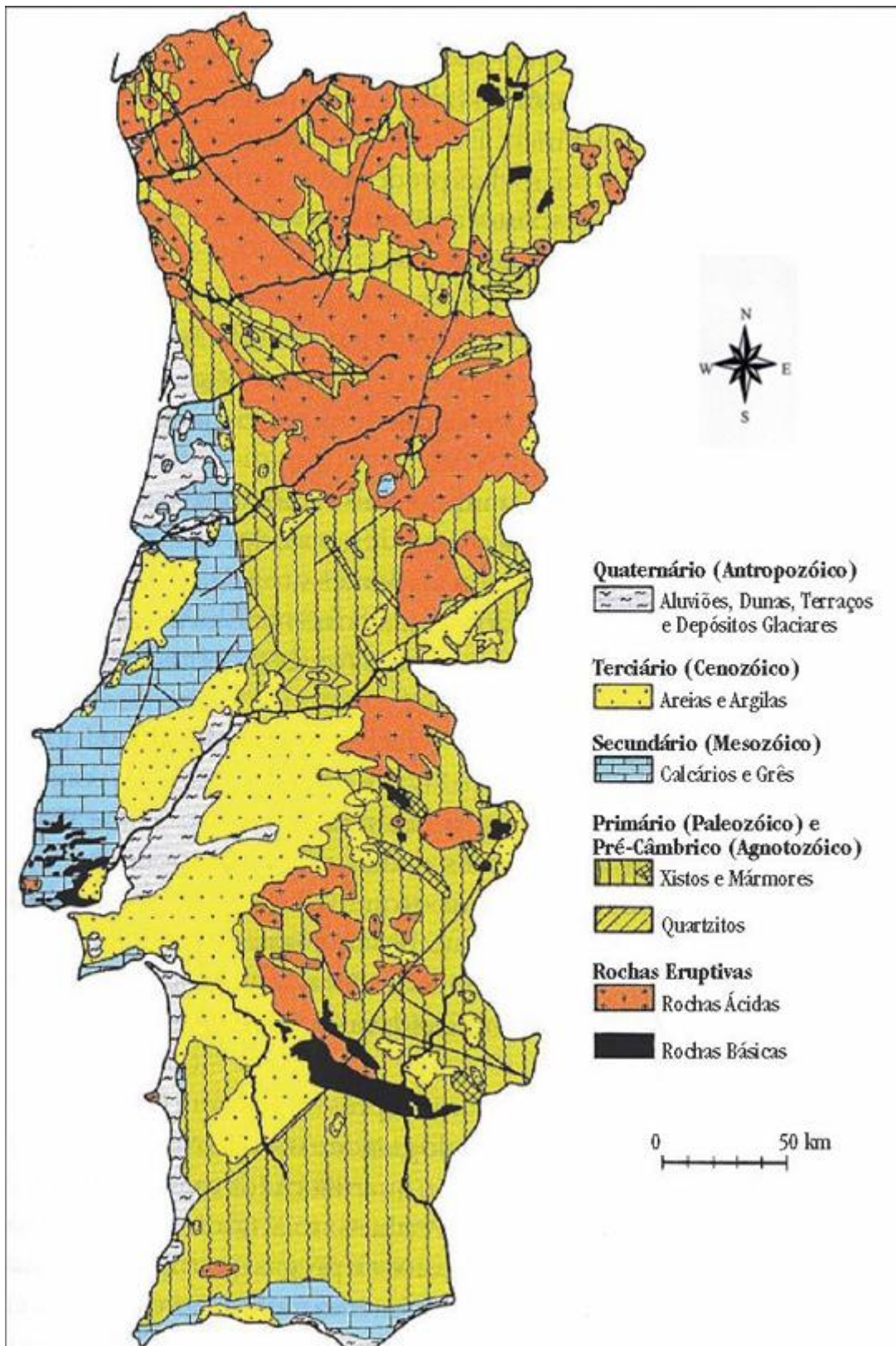


Figura 1.2 – Carta Geológica de Portugal Continental (Silvério, 1996)

Esta variedade de litologias presentes no território português origina solos também com características variadas. Segundo dados da Comissão Europeia, na Europa foram identificados mais de 320 tipos principais de solo, com enormes variações nas suas propriedades físicas, químicas e biológicas (CCE, 2006). Isto resulta, como foi dito anteriormente, da diversidade de material rochoso encontrado por toda a Europa, que origina solos também com características diferenciadoras. Na Figura 1.3, estão representados os principais tipos de solos, de acordo com a classificação FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2006), que existem em Portugal Continental.

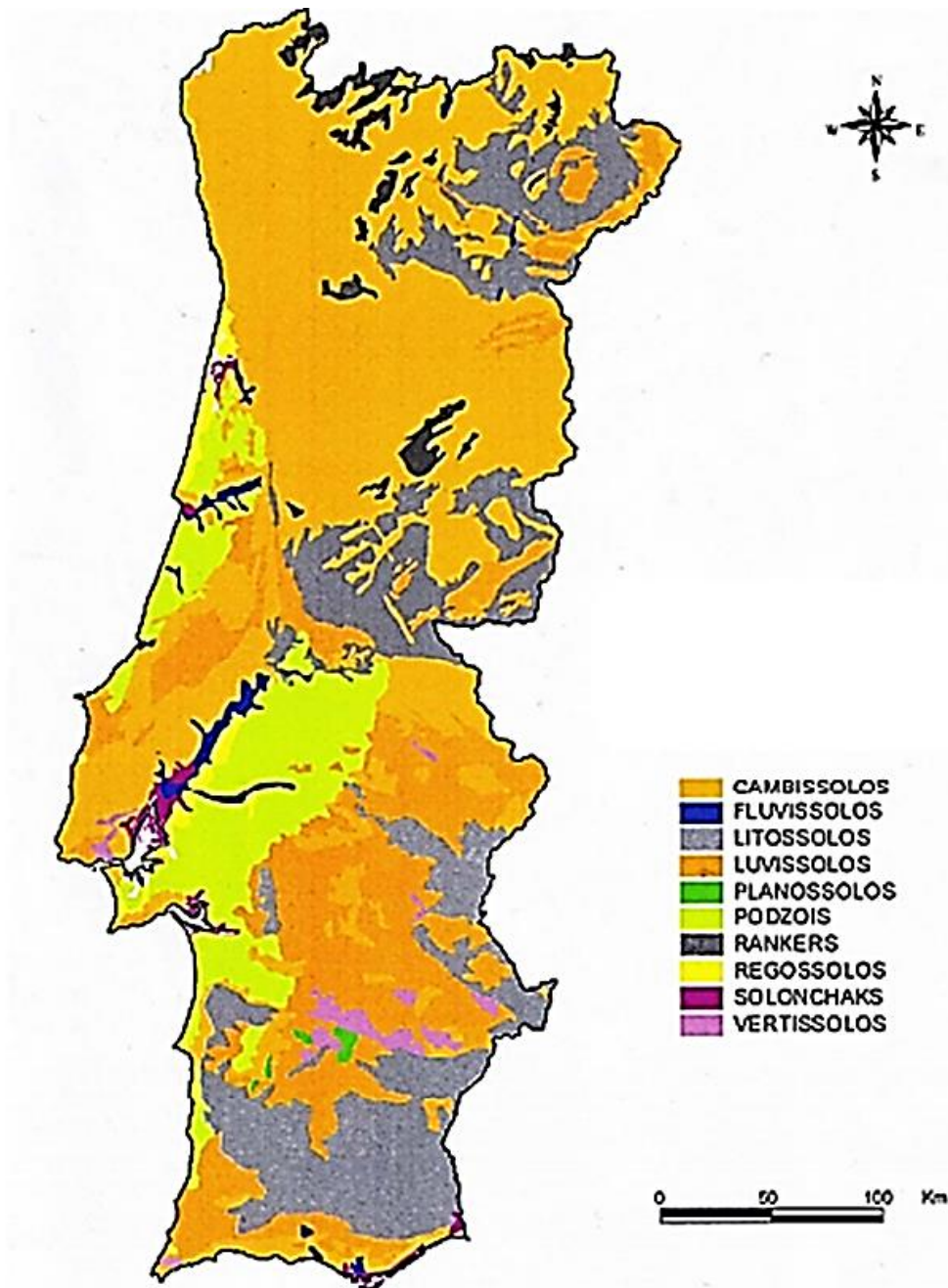


Figura 1.3 – Carta dos Solos de Portugal, segundo o Atlas do Ambiente Digital (Carvalho, 2014)

A Figura 1.3 ilustra a distribuição dos diferentes tipos de solos em Portugal. Aqui pode observar-se que predominam os solos do tipo cambissolos, os litossolos, os podzóis, os luvisolos e os fluvisolos. Estes tipos de solos classificam-se da seguinte forma:

Os cambissolos são solos jovens que ocorrem em zonas de relevo acentuado sobre rocha mãe granítica ou calcária, pouco a moderadamente meteorizada. Estes solos ocorrem em zonas de profundidade menor (cerca de 1,5 metros da superfície). Caracterizam-se como solos ácidos e com difícil penetração de água, devido à natureza litológica da rocha mãe (Cardoso, 1974);

Os litossolos estão normalmente associados a rocha mãe xistosa, sendo constituídos por uma família de solos rasos, rochosos, colocados imediatamente sobre a rocha, não apresentando portanto, horizontes pedológicos diferenciados. São solos de natureza incipiente, derivados de rochas consolidadas, de espessura efectiva normalmente inferior a 10 cm (Cardoso, 1974);

Os podzóis predominam em formações detríticas arenosas, com teores ricos em ferro, com formação sob condições frias e ácidas São solos bastante férteis, usado na agricultura para pastagens (Cardoso, 1974);

Os luvisolos são característicos de zonas graníticas planas, constituídos por material mineral, apresentando argila de actividade alta e elevada saturação por bases (Cardoso, 1974),

Os fluvisolos desenvolvem-se em depósitos fluviais, lacustres ou marinhos recentes (Cardoso, 1974).

## **1.5 Contaminação de Solos**

A degradação dos solos, resultado das actividades humanas que destroem as suas capacidades, é um problema à escala mundial, com casos documentados de contaminação com substâncias tóxicas, em grande parte devido às actividades do Homem. Esta contaminação por substâncias tóxicas representa uma das grandes ameaças às capacidades intrínsecas dos solos, sendo que a perda total das mesmas pode apresentar-se como algo irreversível, devido à incapacidade do solo se auto-regenerar em tempo útil, à escala de tempo humana.

Esta degradação não é exclusiva dos solos, tendo impacto directo na qualidade da água, do ar, na biodiversidade e nas alterações climáticas, podendo também ameaçar a segurança dos alimentos e prejudicar a saúde dos cidadãos. É por isso imperativo que exista legislação que estipule a

protecção dos solos, minimizando assim o risco de se tornar um problema à escala mundial (CCE, 2006)

Embora varie consideravelmente de Estado-Membro para Estado-Membro, com ameaças diversas e graus de gravidade diferentes, a degradação do solo é uma questão que preocupa toda a UE. De acordo com as estimativas da Comissão Europeia, 115 milhões de hectares, equivalentes a 12% do território europeu, estão sujeitos à erosão pela água e 42 milhões de hectares à erosão pelo vento, calcula-se que 45% do solo europeu tenha um baixo teor de matéria orgânica, principalmente na Europa do Sul, mas também em zonas da França, Reino Unido e Alemanha; o número de sítios potencialmente contaminados na União Europeia está estimado em cerca de 3,5 milhões. De modo a quantificar a acção de diversas actividades humanas na contaminação de solos, bem como quais as substâncias mais encontradas nos casos de contaminações documentados, na Figura 1.4 e na Figura 1.5 apresenta-se uma síntese da informação disponível. De ressaltar que nem todos os países pertencentes à União Europeia apresentam dados sobre contaminação de solos, sendo Portugal um desses exemplos.

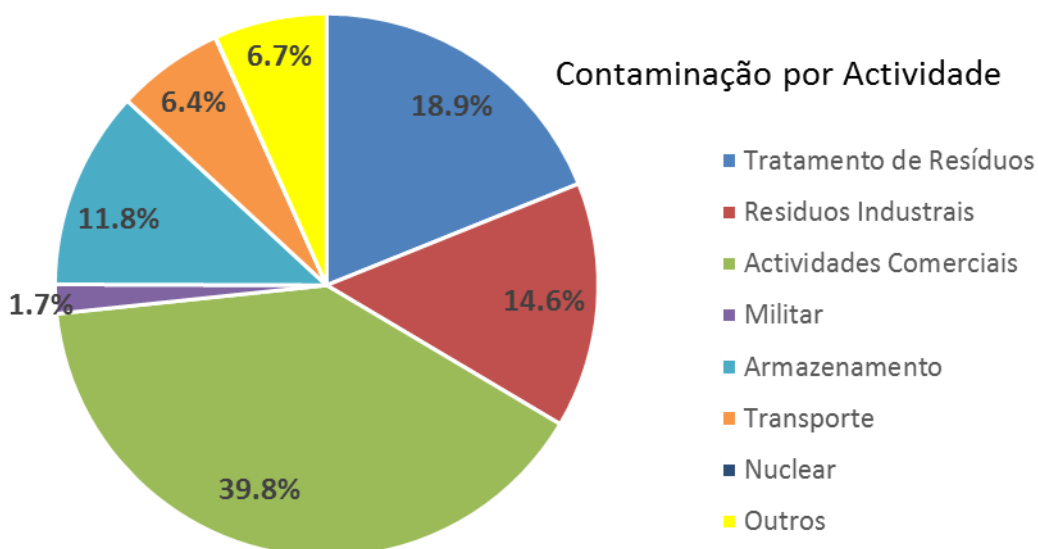
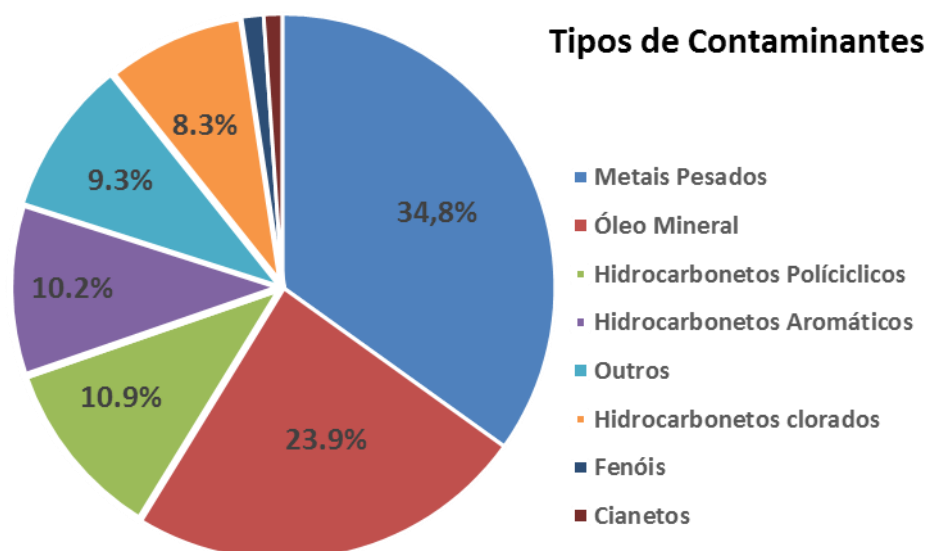


Figura 1.4 – Actividades causadoras de focos de contaminação na Europa (EEA, 2014)



**Figura 1.5 – Tipos de contaminantes que mais afectam os solos e as águas, na Europa (EEA, 2014)**

Como é possível verificar, analisando a Figuras 1.4, as actividades industriais bem como o tratamento de lixo municipal são as principais actividades causadoras de focos de contaminação na Europa. Em termos de tipo de contaminante, a Figura 1.5 indica que a maioria das contaminações verificadas na Europa é causada por metais pesados, com cerca de 34,8% sendo que, os produtos petrolíferos são o segundo contaminante mais encontrado nos casos de contaminação estudados, com 23,9%. No caso do contaminante utilizado nos trabalhos experimentais, o benzeno (hidrocarbonetos aromáticos) é encontrado em 10,2% dos casos documentados. Os dados apresentados acima são preocupantes, porque apontam para vários casos de contaminação de solos, por toda a Europa. Segundo as directrizes da “Estratégia Temática de Protecção dos Solos” (2006), foram envidados esforços para garantir que iniciativas de política ambiental recentemente adoptadas, em matérias como os resíduos, a água, o ar, as alterações climáticas, as substâncias químicas, as inundações, a biodiversidade e a responsabilidade ambiental, contribuam para melhorar a protecção do solo. Nomeadamente, a Directiva 2004/35/CE (JO L 143 de 30.4.2004), que cria um quadro harmonizado para o regime de responsabilidade a aplicar em toda a UE sempre que a contaminação do solo dê origem a um risco significativo para a saúde humana. No entanto, esta directiva não se aplica à contaminação histórica ou a danos anteriores à sua entrada em vigor. Alguns Estados-Membros apresentam legislação específica para casos de contaminação de solos, que em muitos casos, só abrange ameaças específicas de contaminação de solos, não apresentando um quadro de protecção coerente (CCE, 2006). A minimização das contaminações efectuadas pelas diversas actividades

humanas é fundamental, sendo o primeiro passo a dar num plano maior de preservação não só dos solos, mas também, de toda a biodiversidade que é afectada por contaminações.

O que se verifica, infelizmente, é que estas questões graves, relativamente à contaminação de solos, não é só em Portugal ou na Europa, ganham escala mundial, devido também à rápida industrialização de países como noutros continentes. Além do continente europeu, também nos Estados Unidos, segundo dados da Environmental Protection Agency (EPA), existe um grande número de locais contaminados, em zonas industriais, em zonas militares, em aterros, em bases aéreas e em minas (USEPA, 2010). Segundo Fiúza (2009), os dados relativos à situação na Ásia são mais escassos mas sabe-se, no entanto, que em 2006 existiam na China cerca de 100 000 km<sup>2</sup> de solos contaminados e cerca de 21 670 km<sup>2</sup> irrigados com água contaminada (Carvalho, 2014).

Segundo a “Estratégia Temática de Protecção de Solos” (CCE, 2006), a estratégia da União Europeia passa por garantir uma utilização sustentável do solo, com o objectivo geral de proteger os solos, com base nos princípios orientadores para prevenir uma maior degradação do solo, preservar as suas funções e reabilitar os solos degradados, garantindo um nível de funcionalidade mínimo coerente com a sua utilização actual e prevista.

## **1.6 Distribuição dos Contaminantes pelas Fases do Solo**

O estudo do modo como os contaminantes se distribuem pelas fases dos solos é fundamental, porque permite determinar como o solo reage quando sobre ele incide uma contaminação, uma vez que os solos são meios heterogéneos, onde inúmeros factores podem alterar o modo como a contaminação se dissipa. É também fundamental este conhecimento para determinar a mobilidade do contaminante no solo, permitindo assim aferir a sua disponibilidade na descontaminação. Segundo Fiúza (2009), quando os contaminantes chegam ao solo são afectados por um conjunto de fenómenos de transporte, de retardação, de atenuação e de incremento de mobilidade, o que condiciona o modo como se distribuem pelas diferentes fases do solo. É vital a compreensão destes factores, de modo a poder avançar para a fase de reabilitação do solo, onde é escolhida a técnica de remediação mais apropriada para a sua descontaminação (Carvalho, 2014).

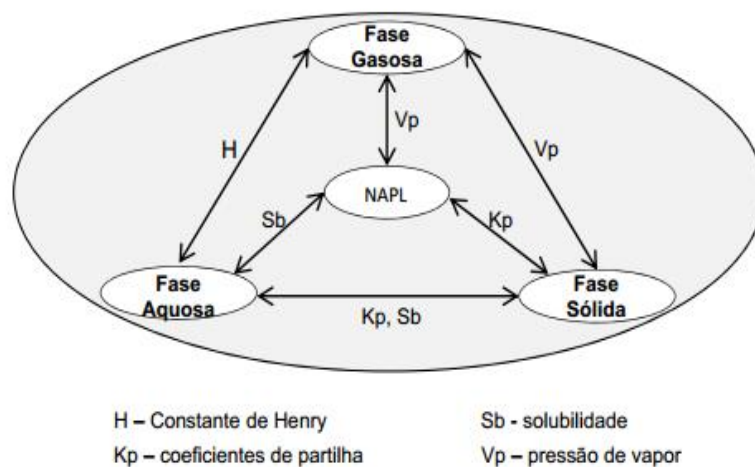
O modo como os contaminantes se movimentam e permanecem nos solos é condicionado, não só pelas características intrínsecas de cada contaminante, mas também pelas características físicas, químicas e biológicas dos solos. As propriedades dos solos que mais afectam a movimentação, distribuição e bio-disponibilidade do contaminante pelas diferentes fases dos solos são (Carvalho, 2014):

- ✓ A mineralogia, granulometria, textura e o teor em matéria orgânica;
- ✓ A porosidade, o teor em água natural e o teor em água de saturação;
- ✓ A capacidade de permuta iónica e a quantidade e características da fracção coloidal presente no solo (fracção argilosa e matéria orgânica).

Como se verifica, a matéria orgânica no solo é um factor que influencia a distribuição do contaminante nas fases do solo. Segundo Suthersan (1997), a presença de matéria orgânica no solo pode-se manifestar nas três fases do solo. Na fase sólida como uma película adsorvida nas partículas, na fase gasosa como vapor dentro dos poros na fase líquida, como um composto dissolvido na água ou formando uma fase independente, denominada de fase líquida não aquosa (ou NAPL).

A distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases pode ser avaliada através do conhecimento de alguns parâmetros tais como: a pressão de vapor, a constante de Henry, a solubilidade e os coeficientes de partilha (Carvalho, 2014). Os coeficientes de partilha são constantes empíricas que descrevem como um composto se distribui entre duas fases distintas (por exemplo a partição na fase líquida e gasosa). Existem inúmeros coeficientes de partilha, no entanto na contaminação de solos é usual considerar o coeficiente de partilha octanol-água, o coeficiente de partilha solo-água e o coeficiente de partilha do carbono orgânico, que caracterizam a distribuição de um contaminante nas fases de um meio heterogéneo como é o caso dos solos.

Na Figura 1.6, ilustra-se a interacção das diferentes fases dos solos, onde é possível verificar as relações e os parâmetros que influenciam essas partições.



**Figura 1.6 – Esquema ilustrativo da distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases do solo (Carvalho, 2014)**

Na Figura 1.6, verifica-se a existência de 4 fases distintas, a fase gasosa, a fase líquida, a fase sólida e a fase líquida não-aquosa. As interações entre as diferentes fases são estabelecidas de acordo com os parâmetros acima referenciados, que influenciam essas partições. É possível, então, relacionar as diferentes partições com parâmetros que as influenciam:

- ✓ Partição de contaminante entre as Fases Gasosa e Líquida: Constante de Henry;
- ✓ Partição de contaminante entre as Fases Gasosa e Líquida Não-Aquosa (NAPL): Pressão de Vapor;
- ✓ Partição de contaminante entre as Fases Gasosa e Sólida: Pressão de Vapor;
- ✓ Partição de contaminante entre as Fases Líquida e Sólida: Coeficiente de Partilha e Solubilidade;
- ✓ Partição de contaminante entre as Fases Líquidas e Líquidas Não-Aquosas (NAPL): Solubilidade;
- ✓ Partição de contaminante entre as Fases Sólida e Líquida Não-Aquosa (NAPL): Coeficientes de Partilha.

Como se verifica, todas as fases constituintes dos solos interagem entre si, influenciados por um conjunto de parâmetros, que variam mediante as fases que interagem. No caso deste trabalho, é importante o estudo da partição de contaminante entre as fases gasosas e líquidas, bem como a partição na fase sólida. Isto prende-se com a compreensão de alguns factores que possam influenciar o comportamento do contaminante nas diferentes fases do solo. A fase líquida não-aquosa não será tida em conta, devido a esterilização efectuada aquando do processo de autoclavagem que todos os ensaios foram sujeitos.

### **1.6.1 Partição de Contaminante entre as Fases Gasosa e Líquida**

A partição da contaminação entre as fases gasosa e líquida é fortemente influenciada por um conjunto de parâmetros, nomeadamente pelas características físicas e químicas de cada uma das fases. Ela é fortemente influenciada pela Constante de Henry, pela solubilidade em água do contaminante, pela pressão de vapor e por um coeficiente de partilha denominado de coeficiente de partilha octanol-água ( $K_{ow}$ ) (Carvalho, 2014). Estes parâmetros são característicos destas duas fases, sendo que o seu conhecimento é fundamental na partição de contaminante entre a fase gasosa e a fase líquida.

A pressão de vapor ( $V_p$ ) é a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem, ou seja, a quantidade de líquido (solução) que se evapora é a mesma que se condensa. A pressão de vapor é uma medida da tendência de

evaporação de um líquido. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido, e menor será a sua temperatura de ebulição relativamente a outros líquidos com menor pressão de vapor à mesma temperatura de referência. É uma propriedade física que depende intimamente da temperatura. Qualquer que seja a temperatura, a tendência é de o líquido se vaporizar até atingir equilíbrio termodinâmico com o vapor; em termos cinéticos, esse equilíbrio manifesta-se quando a taxa de líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado. Uma substância líquida entra em ebulição quando a pressão do sistema do qual faz parte atinge a pressão de vapor dessa substância. Esse ponto recebe o nome de ponto de ebulição ou temperatura de ebulição. O ponto de ebulição normal é a temperatura de ebulição da substância à pressão de uma atmosfera (Perry, 1984).

A constante de Henry (H) é uma medida da volatilidade, a uma dada temperatura, das substâncias dissolvidas, sendo utilizada para relacionar a concentração de um composto na fase de vapor com a sua concentração na fase líquida (ou seja, na partição entre as fases líquidas e gasosas). É uma constante inversamente proporcional, onde se verifica que quanto maior o valor da Constante de Henry, menor a solubilidade do gás. No equilíbrio, a pressão parcial de um soluto volátil é proporcional à sua concentração na solução. A constante de Henry tem um intervalo de variação muito grande, ou seja, valores elevados ocorrem em substâncias com pressão de vapor alta, ponto de ebulição baixo e solubilidade baixa, como por exemplo os alcanos, valores baixos ocorrem em substâncias com elevada solubilidade em água e baixa pressão de vapor (Carvalho, 2014).

A solubilidade de um composto químico em água é definida pela quantidade máxima de composto químico passível de dissolução em água, a uma dada temperatura específica. Acima desta concentração podem existir duas fases, se o produto se encontrar na fase sólida ou na fase líquida à temperatura do sistema: uma fase aquosa saturada e uma fase sólida ou líquida orgânica. A solubilidade é medida por uma razão mássica (como por exemplo ppm, ppb,  $\text{g kg}^{-1}$ , entre outras) ou por uma razão peso por volume (como por exemplo  $\text{mg l}^{-1}$ ,  $\text{mol l}^{-1}$ , entre outras).

O coeficiente de partilha octanol-água de um composto orgânico,  $K_{ow}$ , é definido pela razão entre a concentração do composto num dado volume de n-octanol e a concentração num volume conhecido de água, quando o octanol e a água atingem, ambos, o equilíbrio. A solubilidade em água é o parâmetro que influencia mais o coeficiente de partilha octanol-água (Leo, A. et al, 1971).

### 1.6.2 Distribuição de Contaminante na Fase Sólida

A distribuição na fase sólida de um solo é denominada de sorção, sendo que refere-se à ocorrência de fenómenos de adsorção e absorção. É o efeito que gases ou líquidos apresentam ao serem incorporados num dado material na sua fase sólida. Num processo de absorção, o material que absorve é chamado de absorvente. O material absorvido é denominado de absorvato. Na adsorção, o material que adsorve é chamado de adsorvente e o material que é adsorvido é chamado adsorvato.

A sorção dos contaminantes nas partículas sólidas dos solos afecta a sua mobilidade, condicionando o seu transporte e a sua bio-disponibilidade. A avaliação da sorção é fundamental quer no estudo da contaminação, quer na elaboração do projecto de descontaminação, uma vez que as características da sorção dos compostos perigosos pelos solos ajudam a compreender o alcance das contaminações e a seleccionar a tecnologia de remediação mais adequada (Carvalho, 2014). As propriedades de um contaminante têm um impacto profundo no comportamento da sorção. Algumas destas propriedades são (Piwoni et al, 1989):

- ✓ Solubilidade em água;
- ✓ Carácter Polar/Iónico;
- ✓ Coeficiente de Partilha Octanol-Água;
- ✓ Comportamento Químico Ácido/Básico;
- ✓ Comportamento Químico de Oxidação/Redução.

Como foi dito anteriormente, o mecanismo de sorção engloba dois fenómenos químicos importantes, a absorção e a adsorção. São fenómenos que importa estudar, devido ao facto de, no caso da absorção, o soluto ser acumulado no interior de todos os componentes da fase sólida, enquanto na adsorção ocorre acumulação de soluto numa interface, por exemplo na superfície das partículas sólidas.

Absorção é o processo físico ou químico onde os átomos, moléculas ou iões introduzem-se numa fase diferente à sua, normalmente na fase sólida, e fixam-se. O processo pode ocorrer por fixação, seja de um gás a um sólido, de um gás a um líquido ou de um líquido a um sólido. A substância absorvida infiltra-se na substância que absorve, o que difere do fenómeno de adsorção, já que os compostos químicos são absorvidos pelo volume, não pela superfície (como no caso de adsorção).

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (adsorvato) a uma superfície sólida (adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície; os sólidos porosos como o carvão activado são óptimos adsorventes. A adsorção pode ser de dois tipos,

química ou física. A adsorção química, também chamada quimissorção, é específica e é empregue na separação de misturas. As moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a acomodarem-se em sítios que permitem o maior número de coordenação possível com o substrato. A adsorção física, também chamada fisissorção, é empregue em máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos. As moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de Van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas. Uma molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (Carvalho, 2014).

A Figura 1.7 ilustra a forma como as superfícies das partículas minerais de um solo são cobertas, considerando três situações: o solo seco, o solo húmido e o solo saturado, ou seja, em função do teor de água que o solo apresenta. Segundo Suthersan, 1997, a adsorção é condicionada pelas propriedades dos contaminantes e características dos solos, ou seja, quando os solos apresentam teores de água elevados, há uma grande probabilidade das partículas sólidas estarem cobertas por uma película de água ficando com a sua capacidade de adsorção de contaminante muito diminuída (Carvalho, 2014), o que implica que a capacidade de adsorção dos solos secos é maior que nos solos saturados.

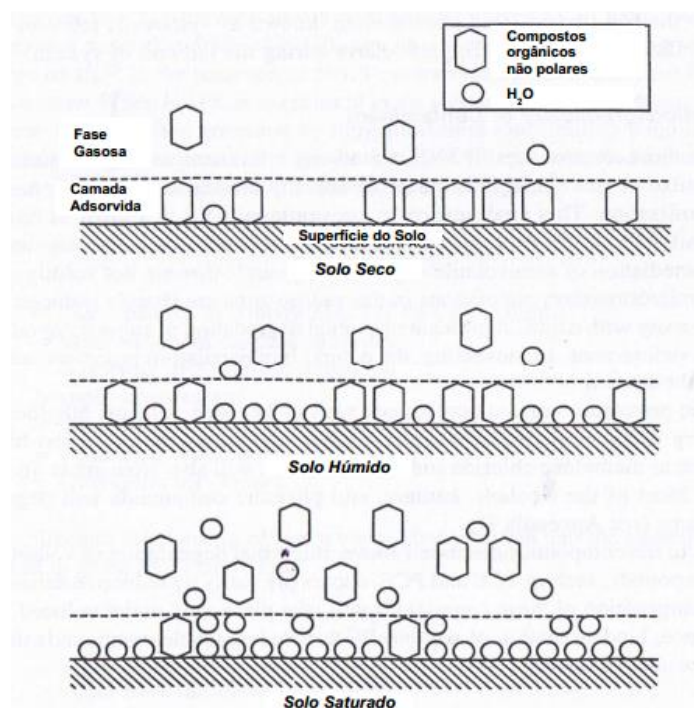


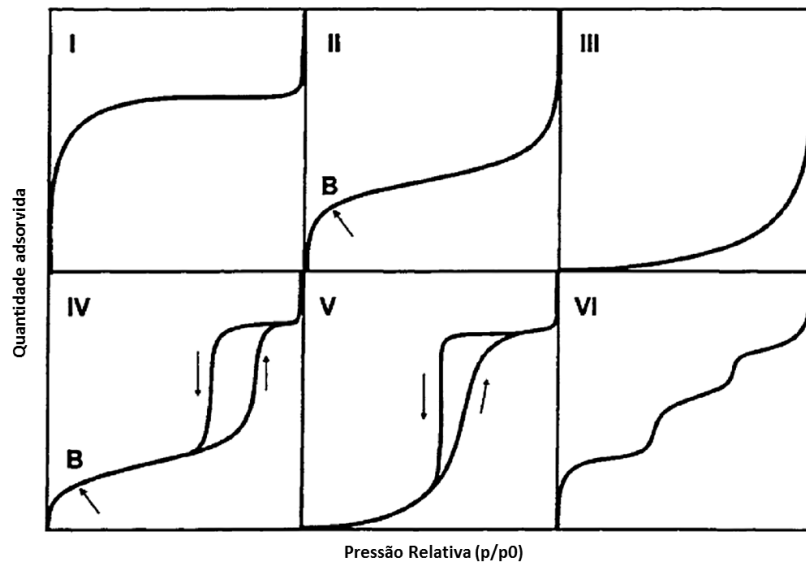
Figura 1.7 – Ilustração da cobertura da superfície mineral em função do teor de água (Carvalho, 2014)

Segundo Suthersan (1997), nos solos, a adsorção pode ocorrer nas partículas minerais e/ou na matéria orgânica presente no solo. A partir da repartição de um composto na fase sólida e na fase líquida do solo, podem ser medidos os coeficientes de partilha solo-água e de carbono orgânico (Carvalho, 2014). O coeficiente de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) é a razão entre a massa de um produto químico adsorvido pelo solo por unidade de carbono orgânico no solo. Os valores de  $K_{oc}$  são úteis na indicação da mobilidade dos contaminantes na matéria orgânica do solo; valores mais elevados de  $K_{oc}$  correlacionam-se com produtos químicos orgânicos menos móveis enquanto valores mais baixos  $K_{oc}$  correlacionam-se a produtos químicos orgânicos mais móveis (USEPA, 1996). Segundo Suthersan (1997), o coeficiente de partilha solo-água ( $K_s$ ) é definido pela razão entre a concentração de composto no solo e a sua concentração na água. Devido ao seu carácter não polar, a maioria dos compostos orgânicos apresenta baixa probabilidade de serem adsorvidos pelas moléculas de argila pelo que, na maioria dos solos, os compostos orgânicos são quase exclusivamente adsorvidos pela matéria orgânica (Carvalho, 2014).

O estudo experimental da relação entre a quantidade de contaminante adsorvida pelo solo e a sua concentração nas fases líquida e/ou gasosa, a temperatura constante, permite obter as isotérmicas de adsorção no equilíbrio. Relacionando os valores de concentração de contaminante, tanto na fase sólida como na fase gasosa, permite ilustrar, graficamente, o comportamento do contaminante dentro do solo e as suas interações com as diferentes fases do solo.

## 1.7 Isotérmicas de Adsorção

As isotérmicas de adsorção são utilizadas para representar a capacidade de adsorção de um dado produto químico para determinada substância. Em 1940, Brunauer, Deming e Teller propuseram uma classificação para cinco tipos de isotérmicas de adsorção, denominada de classificação BDDT. Mais recentemente, segundo a IUPAC – “International Union of Pure and Applied Chemistry”, as isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos (Carvalho, 2014). Na Figura 1.8, estão representados os seis tipos de isotérmicas, segundo a classificação da IUPAC.



**Figura 1.8 – Isotérmicas de Adsorção segundo IUPAC (Mays et al, 2014)**

As isotérmicas do Tipo 1 caracterizam-se por apresentarem um rápido crescimento na quantidade adsorvida, à medida que a pressão aumenta, até atingir a saturação. São, também, caracterizadas por um patamar que se apresenta quase horizontal. Assumiu-se que qualquer receptor pode estar vazio ou preenchido por uma parte de molécula, de acordo com o modelo monocamada. Esta isotérmica é característica, por exemplo, da adsorção de etano em carvões activados (Khalifaoui et al, 2003).

As isotérmicas Tipo II descrevem um sistema que apresenta várias camadas de adsorção e a cada camada, corresponde uma energia diferente, sendo a energia da primeira camada superior à da segunda e assim sucessivamente (Khalifaoui et al., 2003). Como é possível verificar na Figura 1.8, o ponto B caracteriza-se por representar, na isotérmica, onde se atinge a saturação da monocamada. Para concentrações elevadas ocorre condensação. Este tipo de isotérmicas corresponde, normalmente, a situações de adsorção física em sólidos não porosos (Carvalho, 2014) e o outro ponto de inflexão para pressões relativas mais elevadas.

As isotérmicas de Tipo III são pouco frequentes e caracterizam-se por serem convexas em relação ao eixo das abcissas, indicando a ocorrência de uma adsorção pouco energética, comparativamente com a que ocorre no caso das isotérmicas tipo II. Verifica-se a sua ocorrência, por exemplo, em trabalhos experimentais efectuados com tetracloreto de carbono, num meio mesoporoso (Khalifaoui et al., 2003).

As isotérmicas de Tipo IV apresentam semelhanças com as isotérmicas de Tipo II, sendo que a única semelhança é a concavidade positiva demonstrada pelas isotérmicas de tipo IV para

pressões baixas. Supõe-se que a adsorção tanto pode ocorrer com um nível de energia ou com um conjunto de níveis de energia (Khalifaoui et al., 2003). As isotérmicas do tipo IV podem também apresentar um ciclo de histerese, que ocorre quando o mecanismo de preenchimento dos mesoporos por condensação capilar é diferente do mecanismo de dessorção dos mesmos (Carvalho, 2014).

Segundo Proença (2011) e Ryu et al., (1999), as isotérmicas do Tipo V são pouco comuns e características de materiais com micro e mesoporos, verificando-se fraca interação gás-sólido (Carvalho, 2014).

Segundo Proença, 2011; Ryu et al., 1999, as isotérmicas do Tipo VI estão associadas a superfícies uniformes não porosas e traduzem o mecanismo de adsorção em multicamada, ou seja, cada patamar representa a formação de uma camada, com pressões relativas diferentes (Carvalho, 2014). Nestes casos ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa em que as camadas que vão sendo adsorvidas vão facilitar a adsorção da camada seguinte, ou seja, a interação entre as camadas é superior à afinidade entre a superfície e o adsorvato (Gregg S. J. and Sing K. S. W, 1982).

## **1.8 Análise das Isotérmicas de Adsorção**

Para a análise de isotérmicas de adsorção, existem inúmeros modelos matemáticos que permitem uma análise apurada e simples, sem que no entanto se perca a eficiência da análise do comportamento de adsorção do contaminante. Os modelos de Langmuir e Freundlich são dois dos mais utilizados neste tipo de estudos (Carvalho, 2014).

Neste trabalho, foram utilizados três modelos matemáticos: o modelo de Freundlich, o modelo de Langmuir e o modelo Polinomial de 3º Grau. Estes modelos matemáticos foram escolhidos uma vez que são dos modelos matemáticos mais utilizados nos estudos de sorção em solos.

### **1.8.1 Modelo de Freundlich**

Segundo Perry (1984) e Weber (1996), o modelo de Freundlich é um modelo empírico, correspondente a uma distribuição exponencial da adsorção e descreve os resultados experimentais da adsorção numa camada energeticamente heterogénea (Carvalho, 2014). O modelo de Freundlich tem a desvantagem de apenas ajustar bem os dados experimentais numa

faixa de concentrações moderadas do soluto. Segundo Kuo (1999), apesar do modelo de Freundlich ser um modelo não-linear, pode obter-se uma isotérmica linear (no caso em que  $n=1$ ). A sua expressão geral é apresentada na Equação 1.1:

$$\text{Equação 1.1: } q = K_F \times C_{eq}^n$$

Onde:  $q$  é a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg kg}^{-1}$ )  $C_{eq}$  é a sua concentração em equilíbrio na fase fluida ( $\text{mg l}^{-1}$ ),  $K_F$  é uma constante relacionada com a capacidade do adsorvente reter o adsorvato (constante de Freundlich) e  $n$  é uma constante relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A linearização da Equação 1.1 permite obter a Equação 1.2:

$$\text{Equação 1.2: } \log(q) = \log(K_F) + n \log(C_{eq})$$

Segundo Weber et al (1996), as representações gráficas de “ $q$  versus  $C_{eq}$ ” ou de “ $\log(q)$  versus  $\log(C_{eq})$ ” permitem determinar os valores de  $K_F$  e  $n$ . A constante de Freundlich reflecte a capacidade de adsorção do adsorvente e o grau de heterogeneidade da superfície, sendo uma medida da estabilidade do processo de adsorção. Valores de  $n$  superiores à unidade correspondem a isotérmicas favoráveis à adsorção e valores de  $n$  inferiores à unidade correspondem a isotérmicas desfavoráveis à adsorção; quando  $n = 1$ , a isotérmica de adsorção é linear (Carvalho, 2014).

### 1.8.2 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um modelo teórico, não linear, baseado numa visão simplificada do fenómeno de adsorção, que é válido para adsorções em monocamadas numa dada superfície. A capacidade máxima de adsorção ( $b$ ) representa a cobertura de uma monocamada de moléculas (Bandaru et al, 2013) e pode ser determinada a partir deste modelo através da Equação 1.3.

$$\text{Equação 1.3: } K_L \times b \times C_{eq} / 1 + K_L \times C_{eq}$$

Onde:  $q$  é a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração em equilíbrio, na fase fluida ( $\text{mg l}^{-1}$ ),  $b$  é a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  é uma constante relacionada com a energia de ligação do adsorvato ao adsorvente (constante de Langmuir).

A linearização da Equação 1.3 permite obter a Equação 1.4.

$$\text{Equação 1.4: } 1/q = 1/K_L b \times 1/C_{eq} \times 1/b$$

A representação gráfica de “ $1/q$  versus  $1/C_{eq}$ ” permite determinar os coeficientes  $K_L$  e  $b$ . O coeficiente angular da recta ( $K_L$ ) obtido dá indicações sobre a energia de ligação e a capacidade máxima de adsorção e o coeficiente linear ( $b$ ) será o inverso da capacidade máxima de adsorção. O ajuste não linear à representação gráfica “ $q$  versus  $C_{eq}$ ” também permite determinar os coeficientes  $K_L$  e  $b$  (Carvalho, 2014).

### 1.8.3 Modelo Polinomial de 3º Grau

Um dos modelos de regressão não-linear mais utilizados é o modelo Polinomial, uma grande classe de regressões não-lineares que pode ser estudada através da teoria dos modelos lineares. Entende-se por modelo polinomial quando a equação do modelo relaciona a variável resposta, denominada de  $Y$  com as variáveis preditoras através de uma função polinomial. No caso de existir apenas uma variável preditora, essa relação assume a forma:

$$\text{Equação 1.5: } Y = \beta_0 + \beta_1x + \beta_2x^2 + \dots + \beta_px^p$$

O estudo deste modelo pode basear-se no estudo dos modelos lineares uma vez que as transformações de variáveis permitem transformar esta regressão polinomial de grau  $p$  numa só variável, numa regressão linear múltipla de  $p$  variáveis.

No caso do ajuste realizado aos dados experimentais obtidos, foi utilizado um modelo Polinomial de grau 3, ilustrado na Equação 1.6:

$$\text{Equação 1.6: } q = a_0 + a_1C_{eq} + a_2C_{eq}^2 + a_3C_{eq}^3$$

## 1.9 Selecção de Solos

Num trabalho de investigação para o estudo da distribuição de contaminação nos solos, é fundamental recriar as condições verificadas no terreno. Pretende-se que os estudos sejam representativos de uma determinada realidade, verificando a conformidade do comportamento dos contaminantes no solo. Para isso, as propriedades químicas, físicas e geotécnicas devem ser avaliadas, com o intuito de poder aplicar e interpretar com sucesso os trabalhos experimentais.

Para este trabalho, foi utilizado um solo residual granítico. Em Portugal, tal como foi referido anteriormente, as formações graníticas são abundantes pelo que os estudos neste tipo de solo são muito importantes e representativos de inúmeras áreas territoriais.

No decurso deste trabalho, e com intuito de estudar a relação entre as variações da mineralogia e a capacidade de adsorção de materiais de argila, foi utilizado quartzo, um material inerte, que serve como material de substituição de uma fracção granulométrica original do solo utilizado em três ensaios. O material quartzítico foi recolhido na Mina de Nossa Senhora da Assunção, em Satão, no concelho de Viseu.

## **1.10 Contaminante Seleccionado**

Para este trabalho, foi escolhido o benzeno como contaminante. O benzeno é um dos constituintes principais do petróleo. O benzeno é um hidrocarboneto aromático, e juntamente com o tolueno, o etil-benzeno e os xilenos, constitui o vulgarmente designado por BTEX.

Segundo Kuo (1999), os BTEX são constituintes naturais do petróleo e são produtos químicos muito utilizados, por exemplo, como constituintes da maioria dos combustíveis (gasolina, gasóleo e jet fuel) e frequentemente aplicados como solventes ou como produtos químicos intermédios em processos industriais. A intensa utilização destes compostos químicos, quer individual quer conjuntamente, acarreta grandes riscos de contaminação ambiental uma vez que a maioria dos derrames ocorrem associados à trasfega, transporte e armazenamento destes produtos. A contaminação do subsolo por derrames ou fuga a partir de tanques de armazenamento subterrâneo é usual em todo o mundo industrializado e cria problemas ambientais que normalmente exigem a posterior aplicação de medidas correctivas (Carvalho, 2014). Na Tabela 1.2, são indicadas algumas características físicas e químicas do benzeno.

**Tabela 1.2 – Propriedades físicas e químicas do Benzeno (ATSDR, 2007)**

Características Físicas e Químicas do Benzeno	
Fórmula Química	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Estado Físico	Líquido
Aparência	Incolor
Odor	Doce
Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	78,11
Densidade a 15°C	0,8787
Ponto de Ebulição (°C)	80,1
Pressão de Vapor a 25°C (mm Hg)	95,2
Solubilidade na água a 25°C (mg L <sup>-1</sup> )	1800
Constante de Henry a 25°C (atm.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	5,48 x 10 <sup>-3</sup>
log (K <sub>ow</sub> )	2,13
log (K <sub>oc</sub> )	1,80-1,92

O benzeno tanto é produzido antropogenicamente como pode ocorrer naturalmente, a partir de processos químicos, que incluem erupções vulcânicas, incêndios florestais, síntese de produtos químicos, tais como fenol, produção de fibras sintéticas, fabrico de borrachas, de lubrificantes, de pesticidas, de medicamentos, e de corantes. As principais fontes de exposição ao benzeno são o consumo de tabaco, as bombas de combustível, os gases produzidos pelos escapes de veículos motorizados e as emissões industriais. No entanto, a ingestão e absorção cutânea de benzeno pode também ocorrer através de contacto com a água contaminada. O benzeno é metabolizado pelo fígado e excretado pela urina, sendo que o benzeno é rapidamente metabolizado pelo corpo humano (ATSDR, 2007). A Agência Norte-Americana do Ambiente (EPA) classifica o benzeno como um carcinogénico humano, por todas as vias de exposição, categorizando-o no Grupo A de substâncias cancerígenas (EPA, 2012).

Em termos de problemas que a exposição ao benzeno acarreta, podemos ter reacções agudas e reacções crónicas. Para além de ser cancerígeno, o benzeno também incide sobre o sistema reprodutor e, como foi dito anteriormente, provocar cancro, nomeadamente leucemia. Assim, os riscos do benzeno são (EPA, 2000):

✓ **Efeitos Agudos**

- Co-exposição de benzeno com etanol (encontrado em bebidas alcoólicas) pode aumentar a toxicidade do benzeno nos humanos;
- Os sintomas neurológicos da exposição por inalação de benzeno incluem sonolência, tonturas, dores de cabeça e perda de consciência. A ingestão de

grandes quantidades de benzeno pode resultar em vômitos, tonturas e as convulsões;

- A exposição ao benzeno na sua forma líquida ou aquosa pode irritar a pele, os olhos e o trato respiratório superior nos humanos.;
- Testes envolvendo exposição aguda a cobaias demonstraram que o benzeno tem baixa toxicidade aguda quando inalado, toxicidade aguda moderada quando ingerido e toxicidade aguda baixa a moderada quando exposto dermicamente.

✓ **Efeitos Crônicos**

- Inalação por exposição a longo prazo de certos níveis de benzeno provoca distúrbios no sangue no ser humano. O benzeno afecta especificamente a medula óssea, provocando também anemia aplástica, hemorragias excessivas e danos no sistema imunitário;
- Nos animais, a exposição crónica por inalação ou via oral apresenta os mesmos efeitos verificados nos humanos;
- Exposição crónica ao benzeno pode também provocar mutações cromossomáticas;

✓ **Sistema reprodutivo**

- Existem algumas evidências, a partir de estudos epidemiológicos humanos entre a toxicidade do benzeno e o sistema reprodutor e desenvolvimento embrionário. No entanto os resultados foram inconclusivos na relação entre a exposição e os seus efeitos no sistema reprodutor. Com testes em animais, também não foi possível confirmar as evidências referidas;
- Efeitos adversos provocados em fetos de animais, como baixo peso à nascença, formação tardia dos ossos e danos na medula óssea foram verificados em animais que foram sujeitos a exposição a benzeno por inalação.

✓ **Efeitos Oncológicos:**

- A exposição prolongada ao benzeno pode provocar leucemia, um cancro com origem na medula óssea e que resulta num número anormal de glóbulos brancos no sangue. Estudos apontam também para alguns casos de leucemia em crianças provocada pela exposição a benzeno.

Em termos de referências, a Tabela 1.3 indica os valores guia para exposição ao benzeno tendo em conta a sua utilização em zonas residenciais, agrárias e comerciais. Para utilização residencial e na agricultura, os valores guia do benzeno são baseados em estimativas representativas da exposição em crianças. Esta estimativa é feita devido à alta propensão das crianças para terem exposições mais elevadas (Jeffries et al, 2009).

Tabela 1.3 – Valores guia de benzeno, para utilização no solo (Jeffries et al, 2009)

Tipo de Utilização	Valores Guia para utilização no solo (mg kg <sup>-1</sup> )
Residencial	0,33
Agrária	0,07
Comercial	95,0



## **Capítulo II - Materiais e Metodologia**



## 2.1 Materiais

### 2.1.1 Reactores

Os ensaios de determinação da distribuição do contaminante foram efectuados utilizando frascos Erlenmeyer autoclaváveis com volume medido de 1100 mL. Para a representação da curva de calibração, através de ensaios de cromatografia gasosa, foram usados frascos Erlenmayer de 592 mL. Durante os ensaios, os frascos foram fechados com recurso a válvulas de Teflon (Mininert®, VICI®, AG International). Na Figura 2.1, são apresentados as válvulas e os reactores utilizados nos trabalhos experimentais utilizados.



a)



b)

Figura 2.1 – a) Válvulas Mininert; b) Frascos Erlenmayer utilizados para os ensaios

### 2.1.2 Reagentes

O contaminante utilizado nos trabalhos experimentais foi benzeno, da marca Panreac Química, com um grau de pureza maior ou igual a 99,5%, com qualidade pró-análise (p.a).

A água que foi utilizada em todos os procedimentos experimentais foi água destilada e desmineralizada, da marca Cleffekt, com pH de 5,8 e uma resistividade de 0,04 MΩcm e 27 mg l<sup>-1</sup> resíduo seco.

### 2.1.3 Equipamentos

No decurso do trabalho experimental desenvolvido, foram utilizados inúmeros equipamentos na realização do estudo da distribuição de contaminante nas diferentes fases, que são apresentados na Tabela 2.1, com a indicação da respectiva marca e do modelo.

Tabela 2.1 – Equipamentos utilizados nos trabalhos experimentais

Equipamento	Marca	Modelo
Cromatógrafo	Shimadzu	GC-2010
Autoclave	Panasonic	MLS – 3020U
Balança Semi-analítica	Kern	EW1500-2M
Câmara Termostática	WTW	TS1006 – I
Estufa	Binder	FD
Seringa Líquidos	Hamilton	-
Seringa Gases	ILS	-
Granulómetro a Laser	Malvern Instruments	Mastersizer 2000

Na Figura 2.2a é ilustrado o cromatógrafo gasoso utilizado durante os trabalhos experimentais. No decurso dos trabalhos, foram utilizadas dois tipos de seringas: seringas de líquidos, da marca Hamilton, de 10  $\mu\text{L}$  e 250  $\mu\text{L}$  para medição do volume de benzeno na contaminação e uma seringa de gases de 250  $\mu\text{L}$  para a toma e posterior injeção de 100  $\mu\text{L}$  de amostra da fase gasosa no cromatógrafo. A Figura 2.2b ilustra a seringa utilizado nos trabalhos experimentais, para a recolha da amostra da fase gasosa.



a)



b)

Figura 2.2 – a) Cromatógrafo Shimadzu GC-2010 utilizado para os trabalhos experimentais; b) Seringa de Gases ILS utilizada nos trabalhos experimentais, de 250  $\mu\text{L}$

## 2.2 Metodologia

### 2.2.1 Amostragem e Preparação dos Solos

Neste trabalho foram utilizados dois geomateriais: solo residual granítico e quartzo. O solo residual granítico foi amostrado numa obra localizada em Leça do Balio, concelho de Matosinhos (Carvalho, 2014) e o quartzo é proveniente da mina de Nossa Senhora da Assunção, Satão. A amostra de quartzo obtida foi posteriormente britada e utilizado sob forma de agregado fino. Na Figura 2.4 e na Tabela 2.2 são apresentadas as localizações das duas zonas de amostragem e algumas das características relacionadas com o tipo de amostra.

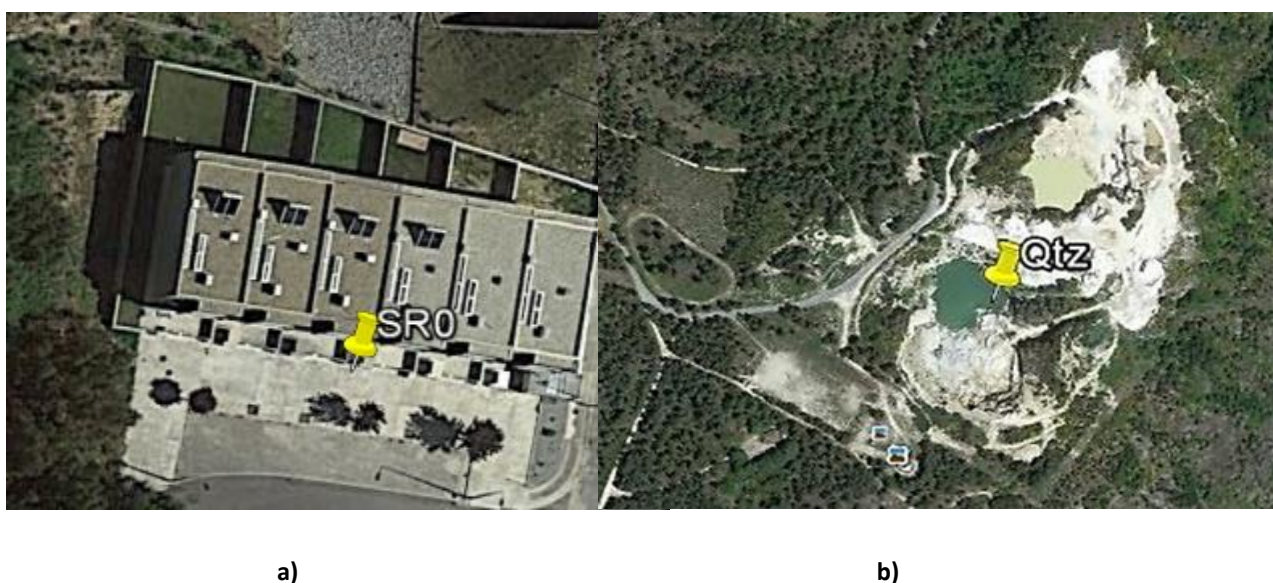


Figura 2.3 – a) Local da colheita do solo residual granítico (SR0); b) Local da colheita do quartzo (Qtz)

Tabela 2.2 – Localização e colheita das amostras de solo residual granítico e de quartzo

Material	Solo Residual Granítico	Quartzo
Designação	SR	Qtz
Local de Amostragem	Leça do Balio (Porto) (41°12'N; 8°37'W) Escavação Recente (Construção de Moradias)	Satão (Viseu) (40°49'N, 7°37'W) Mina de Nossa Senhora da Assunção
Profundidade da Amostra	2 a 3 metros	-
Técnica de Amostragem	Retroescavadora e pá metálica	-

Tipo de Amostras	Remexida	Remexida
------------------	----------	----------

Nos ensaios foi utilizado o solo residual granítico no seu estado e composição original (SR0) e também se utilizaram três solos residuais graníticos cuja composição foi preparada em laboratório com fracções granulométricas pré-estabelecidas (SR1, SR2 e SR3). Os solos preparados são solos naturais cuja composição mineralógica foi controlada em laboratório, de modo a ficar com uma composição conhecida e controlada. O solo residual granítico (SR0) foi seco ao ar e posteriormente armazenado à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Imediatamente antes da realização dos trabalhos experimentais, os provetes de solos obtidos por quartilha manual foram secos em estufa a 50°C, durante 72 horas e arrefecidos, posteriormente, em recipientes fechados para garantir um teor em água aproximadamente igual a 0% e semelhante em todos os provetes (Carvalho, 2014).

Posteriormente, após a realização dos procedimentos supracitados, os solos foram preparados de acordo com os teores em água de cada um, sendo que no caso dos ensaios SR1, SR2 e SR3, o seu teor em água é igual. Após a secagem do solo, procedeu-se à introdução de água, em valores diferentes para o caso dos ensaios com teores de água diferentes, bem como os ensaios com diferentes composições mineralógicas.

### 2.2.2 Caracterização dos Solos

O solo residual granítico original (SR0) utilizado no decurso dos trabalhos experimentais foi extensivamente caracterizado num trabalho de doutoramento realizado previamente (Carvalho, 2014), tendo sido determinados os seguintes parâmetros:

- ✓ Análise granulométrica por peneiração e sedimentação;
- ✓ Limites de Liquidez (LL) e de plasticidade (LP);
- ✓ Densidade de Partículas;
- ✓ Teor de Água (W);
- ✓ Coeficiente de Permeabilidade (k);
- ✓ Massa volúmica (p);
- ✓ Teor em água de saturação (W<sub>sat</sub>);
- ✓ pH;
- ✓ Condutividade a 25°C;
- ✓ Carbono total (TC), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (TOC);
- ✓ Elementos maiores (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>, Fe, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);
- ✓ Composição mineralógica;
- ✓ TPH (hidrocarbonetos petrolíferos totais).

A caracterização realizada no trabalho supracitado é válida para o solo residual granítico pelo que será considerada neste trabalho. No que diz respeito ao quartzo, foi realizada a sua análise granulométrica com recurso a um granulómetro de raios-laser.

### 2.2.3 Quantificação dos Contaminantes

A quantificação do benzeno na fase gasosa foi realizada com recurso a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID). Os gases utilizados nos trabalhos de cromatografia foram o hidrogénio e o ar reconstituído para o detector e azoto como gás de transporte, com um caudal de 1 mL min<sup>-1</sup>. A análise cromatográfica decorreu em modo isotérmico com a coluna a 200°C, o detector de ionização de chama e o injector a 260°C. A injeção efectuada em modo “splitless”.

Na fase inicial dos trabalhos de cromatografia foi construída uma recta de calibração, que permitiu cobrir as concentrações obtidas nos patamares de contaminação estabelecidos. Para isso, foram utilizados frascos Erlenmayer de 592 mL, sendo que este volume foi calculado com recurso a pesagem da massa de água destilada e desmineralizada necessária para encher totalmente os frascos. A preparação de cada padrão consistiu na injeção no frasco de um volume rigoroso de contaminante, medido com recurso a seringas Hamilton de 10 µL e 250 µL, respectivamente para gamas de concentração mais baixas e mais altas. Seguidamente o recipiente foi deixado em repouso, pelo menos, durante dez minutos, de modo a garantir que todo o contaminante injectado no frasco se volatilizasse e se distribuisse uniformemente, sendo que os padrões, assim que preparados, foram injectados no cromatógrafo e a recta de calibração foi obtida relacionando a área do pico obtido no cromatógrafo com a concentração do respectivo padrão (Carvalho, 2014). Deste modo, a cromatografia permite obter picos cujas áreas são proporcionais às concentrações do contaminante na fase gasosa. Para obter a concentração de contaminante em cada padrão, foi utilizada a Equação 2.1:

**Equação 2.1:**  $C_p = V_c \times p_c / V_r$

Onde:  $C_p$  é a concentração de contaminante nos padrões em mg L<sup>-1</sup>,  $V_c$  é o volume de contaminante em µL,  $p_c$  é a massa volúmica do contaminante em mg µL<sup>-1</sup> e  $V_r$  o volume do recipiente utilizado em L.

### 2.2.4 Estudo da Distribuição de Contaminantes

Na Tabela 2.3 estão expostas as quantidades de solo residual granítico (SR0), quartzo (Qtz) e água (W) utilizadas na preparação de cada ensaio. Na mesma tabela indica-se, ainda, os volumes ocupados por cada uma das fases constituintes do sistema (sólida, líquida e gasosa), bem como as

percentagens de teor em água em todos os ensaios e a fracção argilosa que os ensaios com diferentes composições mineralógicas apresentam.

**Tabela 2.3 – Composição e volumes dos ensaios**

Ensaio	SR0 (kg)	Qtz (kg)	W (kg)	V <sub>SR</sub> (L)	V <sub>Qtz</sub> (L)	V <sub>w</sub> (L)	V <sub>ar</sub> (L)	Água (%)	Argila (%)
SR0_20	0.58	0.00	0.12	0.22	0.00	0.12	0.77	20%	70%
SR0_15	0.61	0.00	0.09	0.23	0.00	0.09	0.78	15%	70%
SR0_10	0.64	0.00	0.06	0.24	0.00	0.06	0.80	10%	70%
SR0_5	0.67	0.00	0.03	0.25	0.00	0.03	0.82	5%	70%
SR1	0.54	0.10	0.06	0.20	0.04	0.06	0.80	10%	55%
SR2	0.45	0.19	0.06	0.17	0.07	0.06	0.80	10%	40%
SR3	0.35	0.29	0.06	0.13	0.11	0.06	0.80	10%	25%

Na determinação da influência do teor em água na distribuição do contaminante nas diferentes fases do solo, efectuou-se alterações ao teor em água de cada ensaio, fazendo variar em 5% o teor em água de cada frasco, de modo a poder aferir qual seria a tendência seguida por cada ensaio, em termos de comportamento do contaminante nas diferentes fases. Como foi dito no ponto 2.2.1, após a secagem dos solos, introduziram-se as percentagens referidas na Tabela 2.3, controlando assim as quantidades adicionadas em ambiente laboratorial.

Na determinação da influência do conteúdo em minerais de argila na distribuição do contaminante nas diferentes fases, as composições mineralógicas dos ensaios SR1, SR2 e SR3 foram cuidadosamente controladas, devido à adição de quartzo em diferentes percentagens, entre 15% e 45%, com intervalos de 15%, respectivamente. Aqui, o objectivo o estudo do comportamento do contaminante no solo, retirando uma fracção pré-estabelecida e adicionando quartzo que funcionará como um material impermeável. A quebra de ligações entre as partículas minerais poderá ditar uma nova disposição do contaminante nas fases, sendo que esse efeito influenciará a sorção do benzeno.

Com o intuito de excluir a possibilidade de ocorrência de biodegradação do benzeno, os sistemas utilizados foram previamente esterilizados. Para tal, os materiais (solos e água) foram colocados dentro dos frascos, que posteriormente foram fechados e sujeitos a um processo de autoclavagem a temperatura de 121°C e pressão de 17 psi em 3 ciclos de 15 minutos, aplicados em três dias consecutivos.

O estudo da partição dos contaminantes pelas diferentes fases do solo foi realizado com recurso à elaboração de isotérmicas de equilíbrio. As isotérmicas de equilíbrio foram realizadas a 25°C. Os

estudos foram efectuados em frascos Erlenmayer de 1100 mL, em provetes de 700 g de solo húmido, previamente esterilizado. As adições de benzeno foram feitas periodicamente, sendo que os níveis de contaminação estabelecidos foram iguais para todos os ensaios. Após a determinação da concentração do benzeno na fase gasosa correspondente a cada nível de contaminação, procedia-se a nova adição de benzeno, estabelecendo-se, assim, o nível seguinte de contaminação. De modo a garantir a estabilização do sistema, após cada adição de benzeno, os frascos eram deixados em descanso durante 7 dias, e só após esse período se fazia a determinação da concentração na fase gasosa. Após o período de estabilização, a análise cromatográfica foi efectuada, em cada patamar de contaminação, em dias consecutivos, até se obterem em dois dias consecutivos desvios nas concentrações determinadas em cada ensaio inferiores a 10%. Entre ensaios, os frascos foram mantidos a temperatura constante de 25°C em câmara termostática. No Anexo 1, encontram-se as tabelas relativas ao benzeno adicionado em cada frasco, bem como as concentrações de benzeno na fase gasosa obtidas. O cálculo da distribuição do benzeno pelas diferentes fases foi realizado, utilizando as Equações 2.2 a 2.6:

**Equação 2.2:**  $C_{aq} = C_{gás} / V_{aq}$

**Equação 2.3:**  $M_{aq} = C_{aq} \times V_{aq}$

**Equação 2.4:**  $M_{gás} = C_{gás} \times V_{gás}$

**Equação 2.5:**  $M_{sl} = M_t - M_{gás} - M_{aq}$

**Equação 2.6:**  $C_{soil} = M_s / M_{soil}$

Onde:  $C_{aq}$  é a concentração de contaminante na fase aquosa  $mg L^{-1}$ ,  $C_{gás}$  é a concentração de contaminante na fase gasosa ( $mg L^{-1}$ ),  $C_{soil}$  é a concentração de contaminante na fase sólida  $mg kg^{-1}$ ,  $H$  é a constante de Henry do contaminante à temperatura da experiência,  $M_{aq}$  é a massa (mg) de contaminante na fase aquosa,  $M_{gás}$  é a massa de contaminante na fase gasosa em mg;  $M_s$  é a massa de contaminante na fase sólida em mg;  $M_t$  é a massa total de contaminante em mg e  $M_{soil}$  é a massa total de solo seco em kg;  $V_{aq}$  é o volume (L) da fase aquosa e  $V_{gás}$  é o volume (L) da fase gasosa.

O volume da fase gasosa foi calculado subtraindo ao volume total do reactor, o volume ocupada pelas partículas secas e o volume de água adicionada.

Posteriormente foram construídas isotérmicas de equilíbrio que descrevem a relação entre a quantidade de contaminante adsorvido por massa de adsorvente e a concentração de contaminante na fase gasosa, em condições de equilíbrio e a temperatura constante (Carvalho,

2014). Com o intuito de melhor compreender a distribuição do benzeno pelas diferentes fases do solo, aos dados experimentais obtidos foram ajustados os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir e Polinomial de 3º Grau.

## **Capítulo III - Resultados**



## 3.1 Caracterização do Solo

### 3.1.1 Caracterização Geológica do Solo

O solo residual granítico utilizado nos trabalhos experimentais foi escolhido, de modo a representar uma unidade litológica de grande representatividade na Zona Norte de Portugal. Como foi dito anteriormente, o solo residual granítico foi colhido na freguesia de Leça do Balio, concelho de Matosinhos, na unidade geológica designada por “Granito do Porto” ( $\gamma_3$ ) (Carvalho, 2014). Segundo Pereira et al (1992), trata-se de um granito alcalino de duas micas (moscovite e biotite) de grão médio, por vezes fino. Devido à intensa caulinição dos seus feldspatos, bem como a oxidação sofrida ao longo do tempo, esta formação granítica encontra-se muito alterada (Carvalho, 2014). Na Figura 3.1, apresenta-se um excerto da carta geológica à escala 1/200000 e uma sobreposição do excerto da carta geológica à imagem de satélite, na qual se localiza a zona de amostragem.



**Figura 3.1 – Localização do ponto de amostragem do solo residual granítico (SR) usando a Carta Geológica de Portugal com escala 1/200000 – Folha 1 (Carvalho, 2014)**

Com recurso ao método de análise mineralógica por difracção de Raio-X, o solo residual granítico utilizado no decurso dos trabalhos experimentais revelou a presença de caulinite (entre 69% e 75%), moscovite (12% a 17%), montmorilonite (11%), quartzo (6% a 16%), feldspatos potássicos (1%) e hematite (5%) (Carvalho, 2014). Os resultados obtidos revelaram-se surpreendentes, uma vez que as percentagens obtidas na análise mineralógica foram bastante atípicas, salientando os seguintes pontos (Carvalho, 2014):

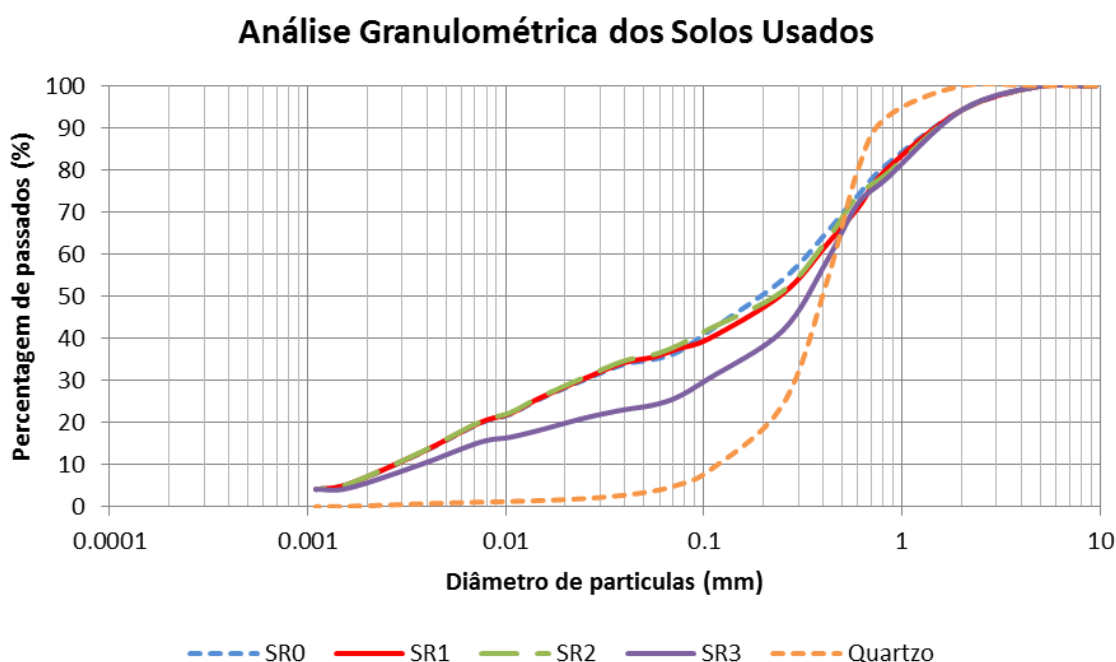
- ✓ O teor de quartzo presente no solo é reduzido;

- ✓ A presença de feldspatos potássicos é praticamente inexistente, sendo que a sua presença foi apenas detectada através de amostragem seleccionada da fracção de solo mais grosseira do solo;
- ✓ Os minerais de argila presentes (caulinite e montmorilonite) são muito abundantes.

As dúvidas que surgiram na caracterização do perfil mineralógico do solo residual granítico levaram a que, num trabalho de doutoramento previamente realizado, as amostras fossem sujeitas a ensaios realizados em dois laboratórios distintos, que confirmaram o perfil mineralógico acima referido (Carvalho, 2014).

### 3.1.2 Caracterização Geotécnica e Física

Os resultados obtidos na análise granulométrica por peneiração e sedimentação do solo residual granítico, bem como a análise granulométrica a laser a que foi alvo o material quartzítico utilizado no decurso dos trabalhos experimentais encontram-se em Anexo 2. Na Figura 3.2 são ilustradas as curvas granulométricas relativas ao solo granítico natural, denominado de SR0, e os solos graníticos com composição mineralógica diferenciada, denominados de SR1, SR2 e SR3, bem como a granulometria do agregado de quartzo utilizado.



**Figura 3.2 – Curvas granulométricas de cada um dos solos estudados**

Os resultados obtidos na análise granulométrica efectuada aos solos revelaram que todos são maioritariamente compostos por fracção arenosa, como se verifica nas respectivas curvas granulométricas ilustradas na Figura 3.2. Os solos SR0, SR1 e SR2 apresentam composições

granulométricas muito parecidas. No caso do solo SR3, sujeito a maior alteração na sua composição, apresenta valores diferentes, relativamente aos anteriormente referidos, verificando-se as maiores diferenças na gama inferior a 0,5 mm.

Na Tabela 3.1 são indicados os resultados obtidos na caracterização geotécnica dos solos graníticos utilizados.

**Tabela 3.1 – Caracterização geotécnica dos solos utilizados nos trabalhos experimentais**

Ensaio	SR0 (*)	SR1	SR2	SR3	Ensaio	SR0	SR1	SR2	SR3
Argila (%)	7	5	5	4	Passados no #4 (%)	100	100	100	100
Silte (%)	28	30	31	20	D10 (mm)	0,003	0,003	0,003	0,004
Areia (%)	60	59	58	70	D30 (mm)	0,025	0,025	0,025	0,1
Seixo (%)	5	6	6	6	D50 (mm)	0,2	0,24	0,24	0,32
Limite de Liquidez (%)	30	-	-	-	D60 (mm)	0,32	0,34	0,34	0,42
					D <sub>máx</sub> (mm)	2	2	2	2
Limite de Plasticidade (%)	23	-	-	-	Coefficiente de Uniformidade	106,7	113,3	113,3	105,0
					Coefficiente de Curvatura	0,65	0,61	0,61	5,95
Índice de Plasticidade (%)	7	-	-	-	Actividade das Argilas	1,0	-	-	-
Passados no #200 (%)	36,8	19,9	20,1	15,3					
Passados no #10 (%)	94,2	94,2	94,2	94,2					

(\*) – Solo caracterizado em Carvalho, 2014

Para o cálculo das propriedades indicadas na Tabela 3.1, foram utilizadas as Equações 3.1 a 3.4 (Matos Fernandes, 2006)

**Equação 3.1:** Índice de Plasticidade (IP) = LL - LP

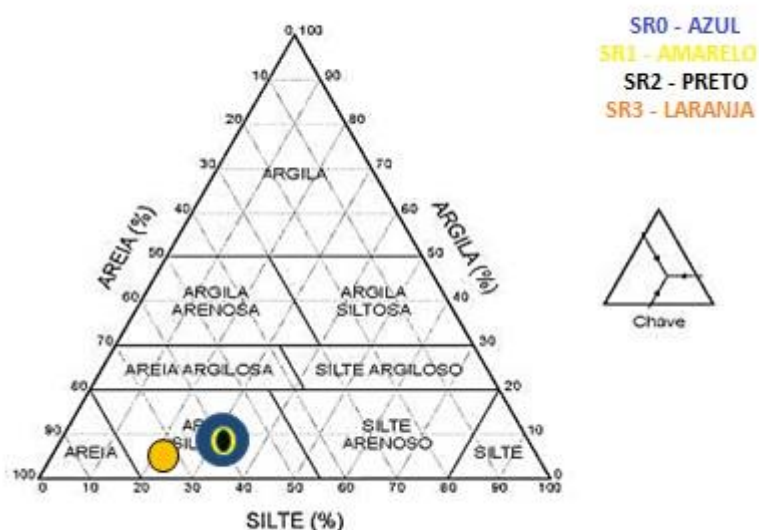
**Equação 3.2:** Coeficiente de Uniformidade (CU) =  $D_{60}/D_{10}$

**Equação 3.3:** Coeficiente de Curvatura (CC) =  $D_{30}^2/D_{60} \times D_{10}$

**Equação 3.4:** Actividade de Argilas (A) = IP/% de Argila

A caracterização da composição granulométrica dos solos graníticos permitiu, aplicando o Triângulo de Feret, avaliar a textura dos solos graníticos usados (Figura 3.3). Segundo esta

classificação, os solos utilizados apresentam-se como areias siltosas. De acordo com Carvalho (2014), considerando a caracterização granulométrica e a plasticidade apresentada pelo solo SR0 (IP = 7%), este solo foi classificado de acordo com a Norma ASTM D2487-85 – Classificação Unificada de Solos, sendo que os resultados obtidos indicam tratar-se de uma areia siltosa (SM), relevando concordância com a classificação granulométrica proposta na Figura 3.3. Com base nos resultados obtidos, pode concluir-se que a fração argilosa presente em SR0 apresenta alta actividade.



**Figura 3.3 – Triângulo de Feret aplicado aos ensaios experimentais de solo residual granítico**

No que diz respeito à caracterização física do solo SR0, a Tabela 3.2 sintetiza os resultados obtidos para os ensaios anteriormente referidos, no Capítulo II. Foram determinados: a densidade das partículas ( $G$ ), massa volúmica dos solos secos ( $p$ ), porosidade dos solos secos ( $n$ ), massa volúmica dos solos húmidos ( $p'$ ), coeficiente de permeabilidade ( $k$ ) e o teor em água de saturação dos solos ( $W_{se}$ ).

**Tabela 3.2 – Caracterização Física do solo SR0 (Carvalho, 2014)**

Solo	$G$	$p$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$n$ (%)	$p'$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$k$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	$W_{se}$ (%)
SR0	2,68	1060	60	1160	$7,91 \times 10^{-6}$	46,5

### 3.1.3 Caracterização Química do Solo

A caracterização química dos solos constou da determinação dos compostos inorgânicos maioritários, da perda ao rubro, do teor em hidrocarbonetos petrolíferos totais, dos conteúdos em carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico, da condutividade e do pH. Na Tabela 3.3 apresenta-se a quantificação dos compostos inorgânicos maioritários presentes nos três solos utilizados nos ensaios e, na Tabela 3.4 apresentam-se os valores dos restantes parâmetros de caracterização química determinados.

**Tabela 3.3 – Análise de compostos inorgânicos presentes no solo residual granítico SR0 (Carvalho, 2014)**

Solo	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
SR	50,72	23,64	7,02	0,08	0,10	2,29	<0,2	2,33	1,50	0,21

Analisando os valores obtidos, verifica-se que a percentagem de sílica presente no solo residual granítico (SR0) é reduzida, o que esta de acordo com a sua composição mineralógica e concordante com o tipo de solo que foi utilizado, o qual foi sujeito, entre outros, a processos intensos de caulinição, entre outros, que fazem com que estes valores apresentados sejam reduzidos, quando comparados com granitos com menor grau de alteração ou em estado “são” (Carvalho, 2014). No entanto, os solos SR1, SR2 e SR3, uma vez que lhes foram adicionadas percentagens de quartzo, apresentarão na sua composição mineralógica um aumento de SiO<sub>2</sub>, sendo que no caso do solo SR3, a percentagem de quartzo adicionada foi cerca de 45%, sendo que o valor de sílica nesse solo será muito elevado

**Tabela 3.4 – Caracterização Química do solo residual granítico natural SR0 (Carvalho, 2014)**

Solo	TC (%)	IC (%)	TOC (%)	TPH (mg kg <sup>-1</sup> )	pH	Condutividade (µS/cm)	Perda ao Rubro
SR	0,396	<LOD	0,396	0,35	5,8	24,3	11,80

Analisando aos resultados apresentados na Tabela 3.4, o que se verifica é que os teores em carbono orgânico (TOC) e em hidrocarbonetos petrolíferos totais (TPH) são muito baixos, como seria de esperar em amostras não contaminadas e colhidas alguns metros abaixo da superfície do terreno, em escavações frescas.

Os valores de condutividade e pH do solo ensaiado revelaram tratar-se de um solo não salino, sendo que, segundo a classificação proposta por Jones (2001), o solo granítico estudado é um solo ligeiramente ácido (Carvalho, 2014).

Dos resultados apresentados salienta-se os elevados valores obtidos para a perda ao rubro. A perda ao rubro reflecte a quantidade relativa de minerais argilosos que se opõem aos valores percentuais de quartzo. No caso do solo estudado, este facto poderá estar relacionado com alterações na água de intercaminadas e estrutura existente nos minerais argilosos. Os valores da perda ao rubro são normalmente bons indicadores do grau da alteração química, da natureza e do teor global dos minerais argilosos presentes (Carvalho, 2014), o que está de acordo com o perfil mineralógico do solo estudado (SR0).

## 3.2 Análise dos Dados Experimentais

### 3.2.1 Concentração do Benzeno na Fase Gasosa

Antes de iniciar estudo da distribuição do benzeno no solo, foi construída uma curva de calibração para a quantificação do benzeno por cromatografia gasosa (GC-FID), onde se relacionaram as áreas dos picos com a concentração do respectivo padrão. As gamas de concentrações lineares apresentaram sensibilidade suficiente para efectuar as quantificações no decurso do trabalho experimental. O intervalo de concentração usado engloba os valores obtidos no decurso do trabalho experimental. Na Tabela 3.5 apresentam-se os parâmetros relativos à recta de calibração, construída indicando as concentrações dos padrões de benzeno usados na construção da curva de calibração, a área média dos picos e os parâmetros estatísticos calculados (desvio padrão e RSD) para as áreas obtidas. Na Figura 3.4, é ilustrado o gráfico da curva de calibração efectuada.

**Tabela 3.5 – Parâmetros obtidos na construção das curvas de calibração**

<b>Concentração de Benzeno (mg/L)</b>	<b>Área Média do Pico</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>0,2963</b>	229932,7	15607,5	6,8
<b>0,7407</b>	476097,7	23227,7	4,9
<b>1,4814</b>	854792,1	58666,0	6,9
<b>3,7035</b>	1933402,7	34821,4	1,8
<b>5,9257</b>	3375593,5	207008,9	6,1
<b>13,3328</b>	6998701,4	466151,8	6,7
<b>20,7399</b>	12670061,9	906675,3	7,2
<b>32,5912</b>	20632766,3	1996143,1	9,7
<b>44,4426</b>	28092451,7	1700174,8	6,1
<b>59,2568</b>	40566426,7	237537,8	0,6
<b>88,8851</b>	59242743,5	4208624,8	7,1
<b>118,5135</b>	76956421,4	3924781,5	5,1
<b>148,1419</b>	100635361,5	4292271,6	4,3
<b>207,3986</b>	136393298,9	2264821,7	1,7

266,6554	172131631,5	2224774,7	1,3
----------	-------------	-----------	-----

Como é possível verificar, em cada escalão os desvios (RSD) são sempre inferiores a 10%. O valor de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido para a curva de calibração do benzeno é de 0,9993. Deste modo, a calibração obtida foi considerada com qualidade e adequada aos estudos realizados.

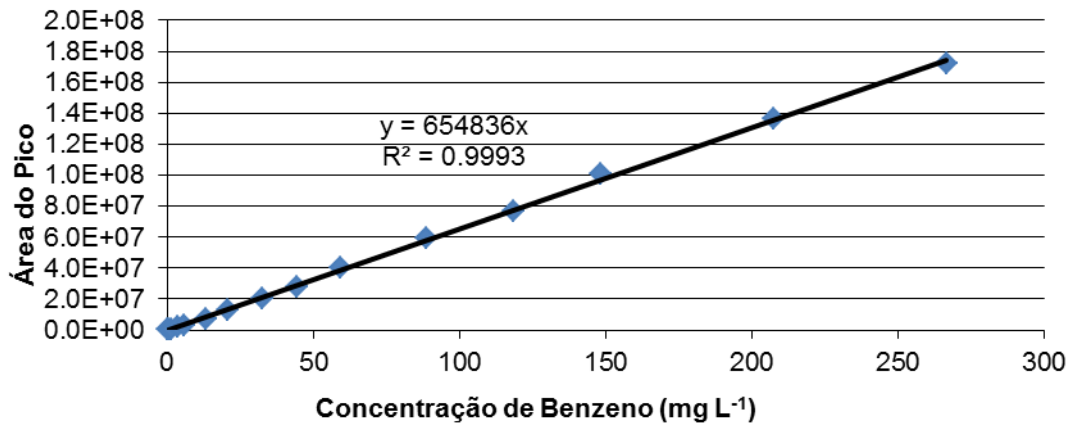


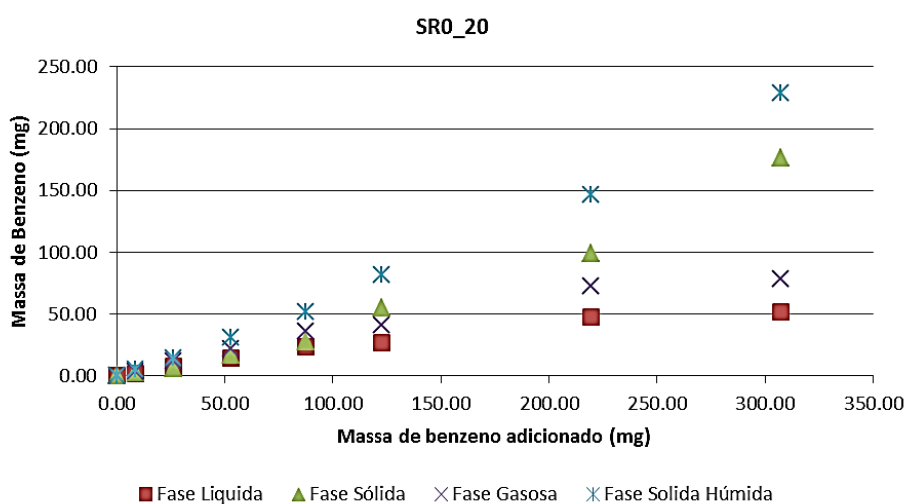
Figura 3.4 – Gráfico da curva de calibração efectuado para o intervalo de concentração definido

### 3.2.2 Distribuição dos Contaminantes nas Fases do Solo

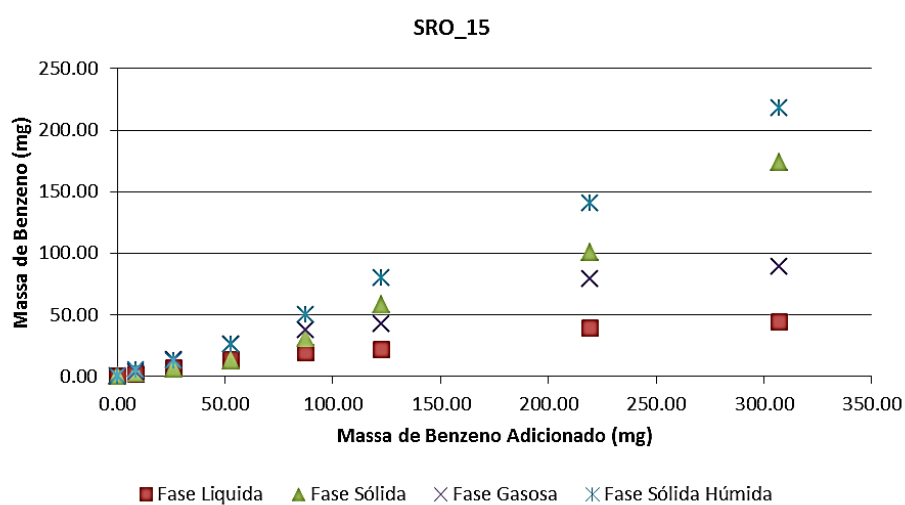
Após a determinação das concentrações na fase gasosa nos diferentes ensaios, para os diferentes níveis de contaminação, foi calculada a distribuição do benzeno pelas diferentes fases dos solos e posteriormente, foram construídas isotérmicas de equilíbrio para cada um dos ensaios realizados. Nesta fase foram testadas duas hipóteses relativamente ao comportamento da água no solo: a água como fase livre e a água como parte integrante da fase sólida; deste modo foi efectuada uma abordagem trifásica em que o sistema foi considerado como constituído por uma fase sólida (partículas de solo seco), uma fase líquida (água) e uma fase gasosa (ar) e uma abordagem bifásica em que o sistema foi considerado como constituído por uma fase sólida (solo húmido) e uma fase gasosa (ar nos poros). No primeiro cenário, o contaminante foi considerado distribuído pelas três fases e no segundo cenário o contaminante estaria distribuído pelas duas fases. As gamas de contaminação utilizadas estiveram dentro do intervalo 0,35 a 306 mg de benzeno por 700 g de solo húmido. A concentração de benzeno na fase gasosa foi obtida directamente da análise cromatográfica da amostra de gás recolhida no “head space” do reactor. As concentrações dos contaminantes na fase sólida e na fase líquida foram calculadas de acordo com o exposto anteriormente, nas Equações 2.2 a 2.6.

### 3.2.2.1 Distribuição Mássica dos Contaminantes no Solo

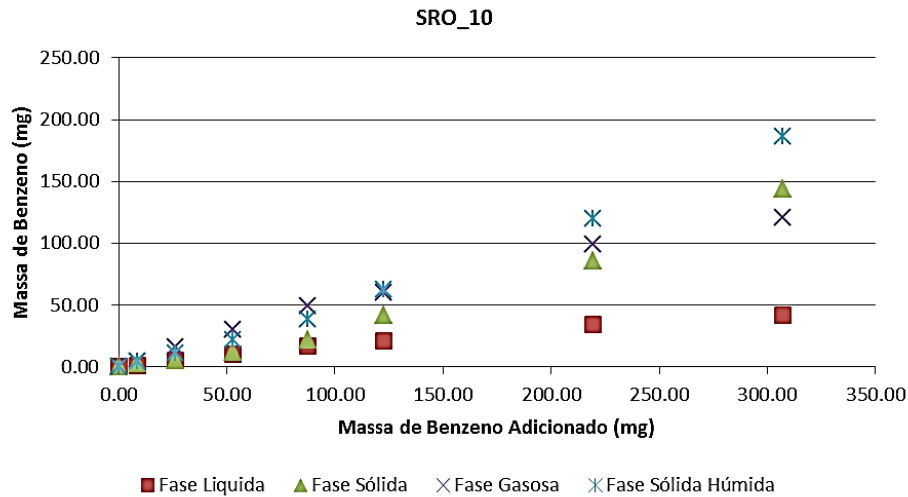
Nas figuras seguintes, é possível verificar a evolução das distribuições mássicas das contaminações, ao longo dos patamares de contaminação determinados, nas diferentes fases para os ensaios com solos com diferentes teores em água (Figura 3.5) e os ensaios com solos com diferentes composições mineralógicas (Figura 3.6). Em cada um dos gráficos encontra-se representada a evolução da quantidade de benzeno nas diferentes fases, considerando tanto o cenário trifásico como o cenário bifásico.



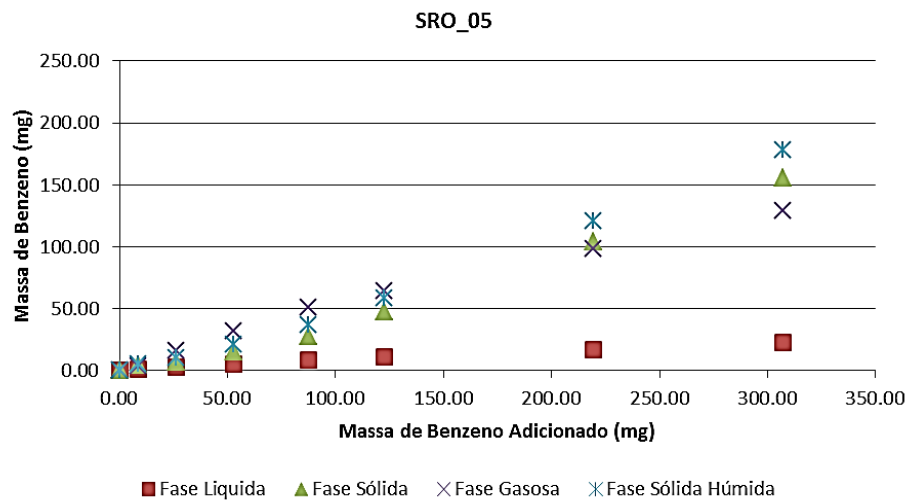
a)



b)



c)



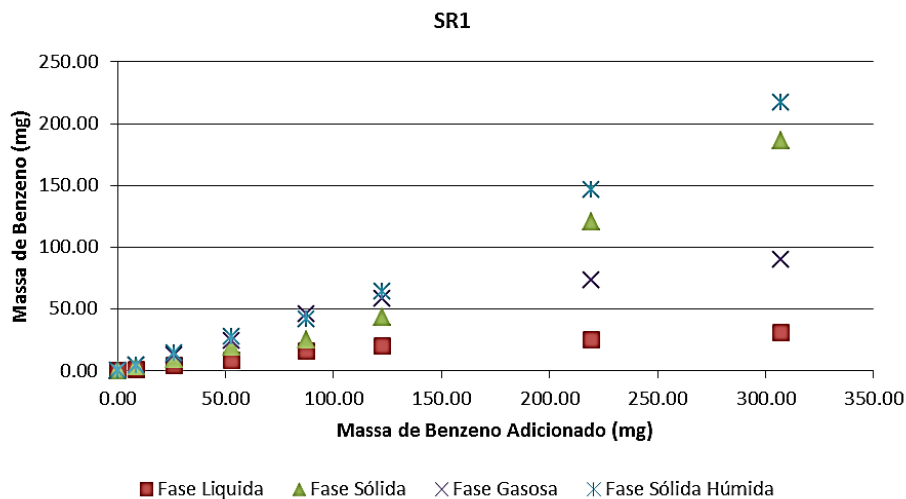
d)

**Figura 3.5 – Distribuição mássica do contaminante nas diferentes fases, nos ensaios com solos com diferentes teores de água; a) SRO\_20; b) SRO\_15; c) SRO\_10; d) SRO\_05**

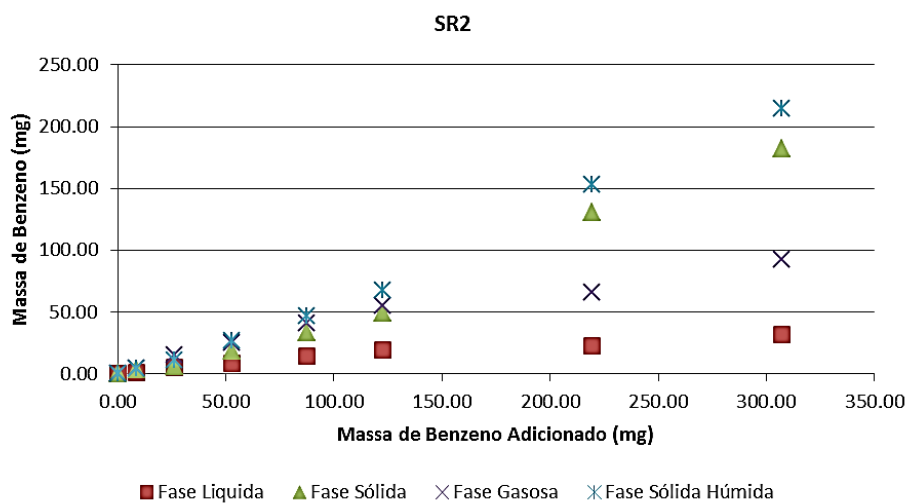
A análise dos resultados apresentados na Figura 3.5 permitem verificar que:

- ✓ As fases sólidas (solo seco ou solo húmido) apresentam, em todos os ensaios, um crescimento da quantidade de benzeno sorvido, sendo que esta evolução acompanha o aumento do nível de contaminação. Verifica-se ainda, que a quantidade máxima de benzeno sorvido na fase sólida aumenta com o teor em água do solo, constituindo o ensaio SRO\_10 excepção a este tendência quando a análise considera o sistema trifásico;

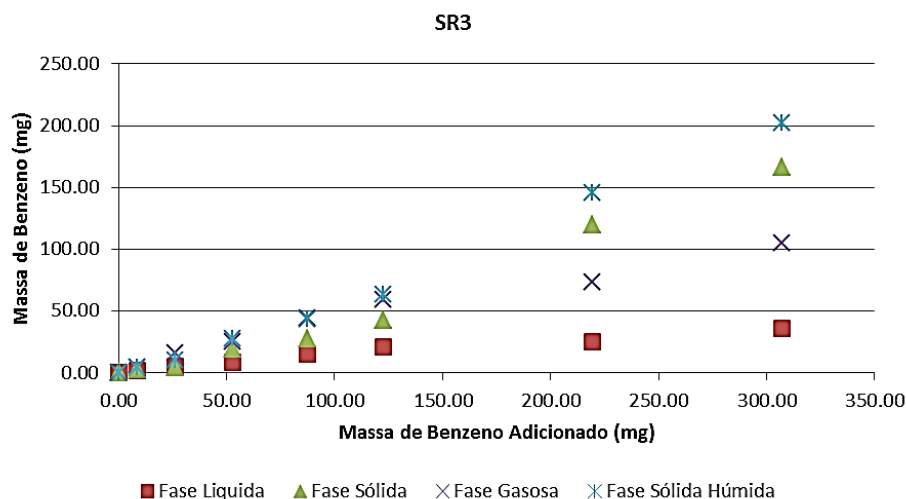
- ✓ Quando a análise é realizada num modelo bifásico, a fase sólida (solo húmido) apresenta sempre valores de massa sorvida mais elevados, uma vez que se engloba quantidades de benzeno retido pelo solo seco e pela água;
- ✓ Tal como seria de esperar, a quantidade de benzeno na fase líquida aumenta com o acréscimo de teor em água no solo. Não obstante, verifica-se, em todas as situações que a fase líquida é a que retém menor massa de contaminante;
- ✓ Para baixos níveis de contaminação, verifica-se que é a fase gasosa que apresenta maior quantidade de benzeno, o que está de acordo com o expectável devido à elevada volatilidade deste composto. Com o aumento do nível de contaminação, o benzeno tende a distribuir-se preferencialmente pela fase sólida. Este fenómeno ocorre tanto mais cedo quanto maior é o teor em água no solo;



a)



b)



c)

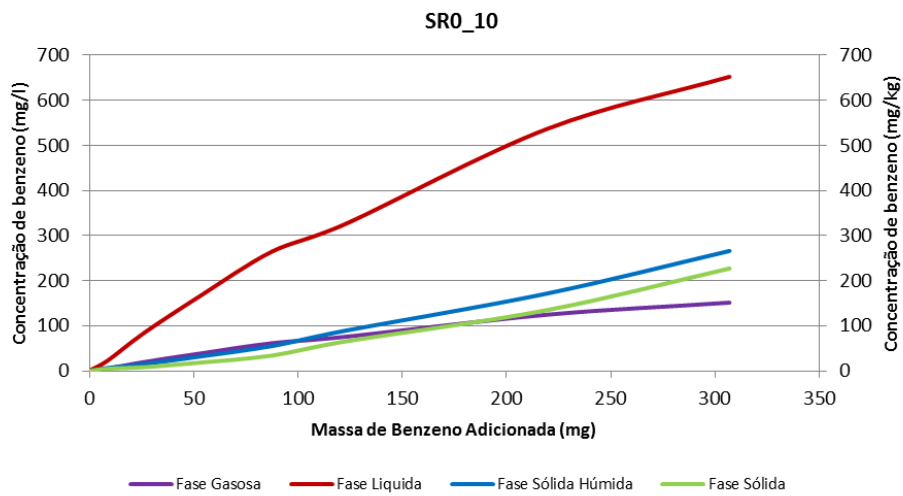
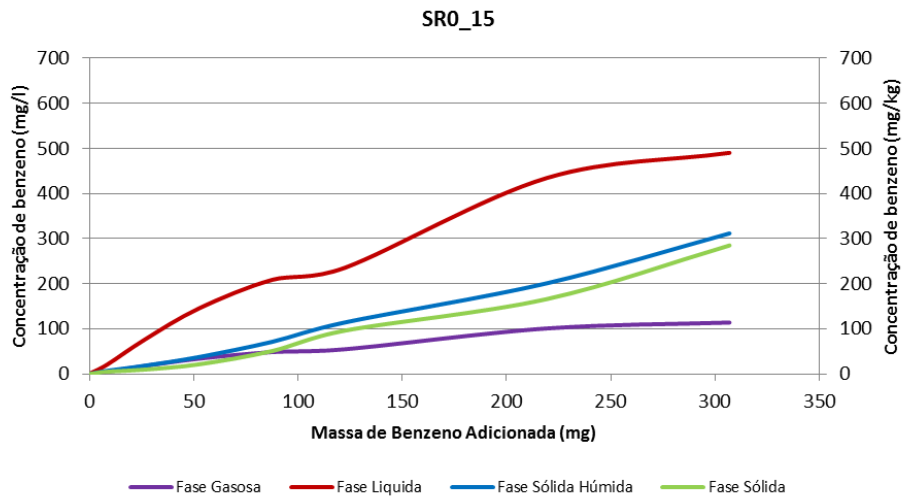
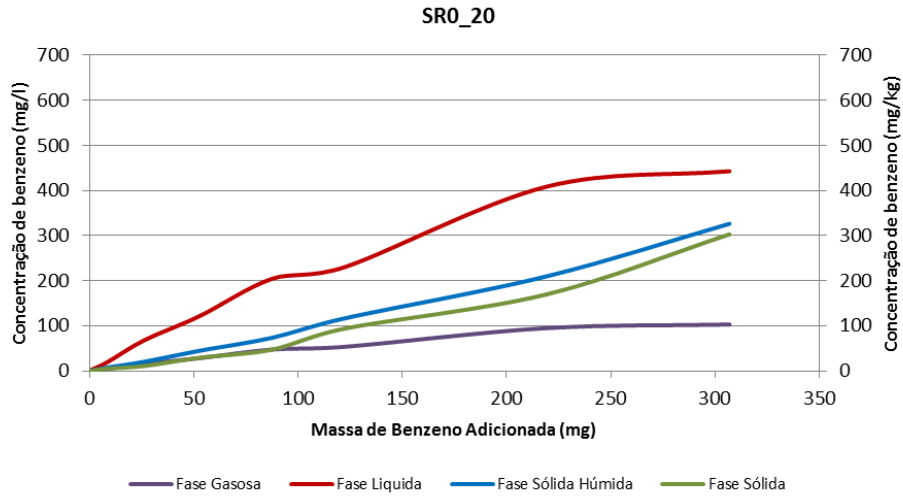
**Figura 3.6 – Distribuição mássica do contaminante nas diferentes fases, nos ensaios com solos com diferentes composições mineralógicas; a) SR1; b) SR2; c) SR3**

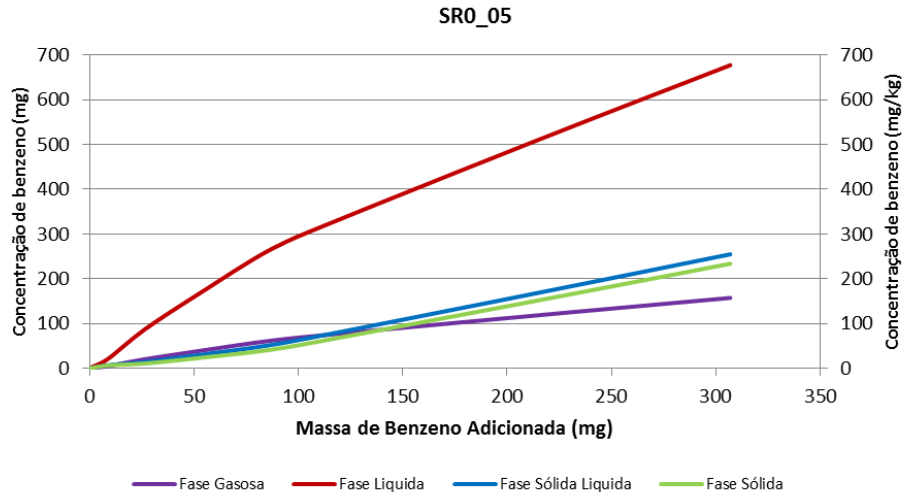
De acordo com os resultados apresentados na Figura 3.6, verifica-se que:

- ✓ No caso dos solos com diferentes composições mineralógicas, o comportamento da distribuição de benzeno apresenta-se de acordo com o esperado: os ensaios com maior percentagem de quartzo apresentam maior quantidade de benzeno nas fases líquida e gasosa, ao passo que na fase sólida, a sorção do benzeno diminui com o aumento da quantidade de quartzo. Isto verifica-se, tanto no cenário trifásico como no cenário bifásico;
- ✓ Nas fases gasosa e líquida, verifica-se que para patamares de contaminação mais elevados, a distribuição mássica se torna aproximadamente constante;
- ✓ O comportamento da fase sólida é semelhante ao descrito para os ensaios SRO\_20, SRO\_15, SRO\_10 e SRO\_5. No entanto, aqui não se verifica a influência do teor em água, uma vez que todos os ensaios (SR1, SR2, SR3) apresentam o mesmo teor em água.

### 3.2.2.2 Distribuição da Concentração de Contaminante no Solo

De seguida é apresentada a evolução da concentração do contaminante nas diferentes fases. Foram efectuados gráficos que visam ilustrar a tendência do comportamento das concentrações de benzeno à medida que se aumenta a dosagem dos solos. Os gráficos obtidos estão ilustrados na Figura 3.7 e na Figura 3.8.





d)

**Figura 3.7 – Evolução das concentrações de contaminante nas diferentes fases, nos ensaios em solos com diferentes teores de água; a) SR0\_20; b) SR0\_15; c) SR0\_10; d) SR0\_05**

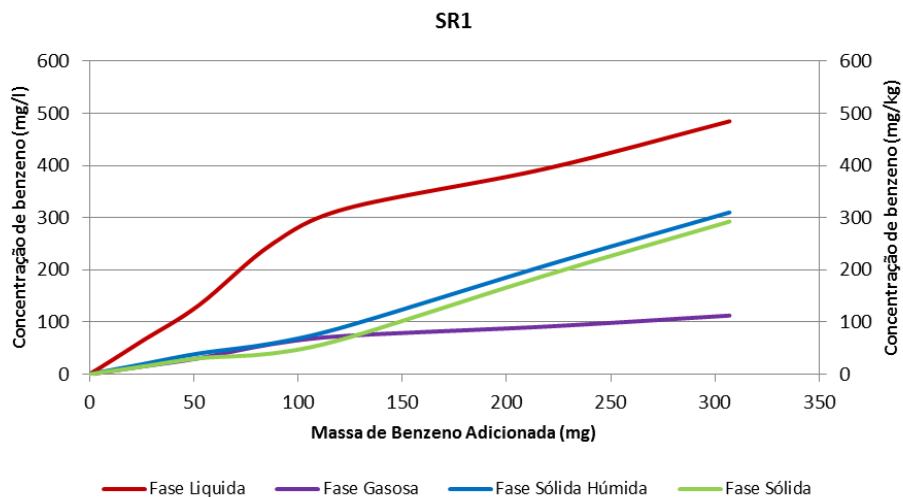
A análise dos resultados apresentados na Figura 3.7 permite verificar os seguintes pontos:

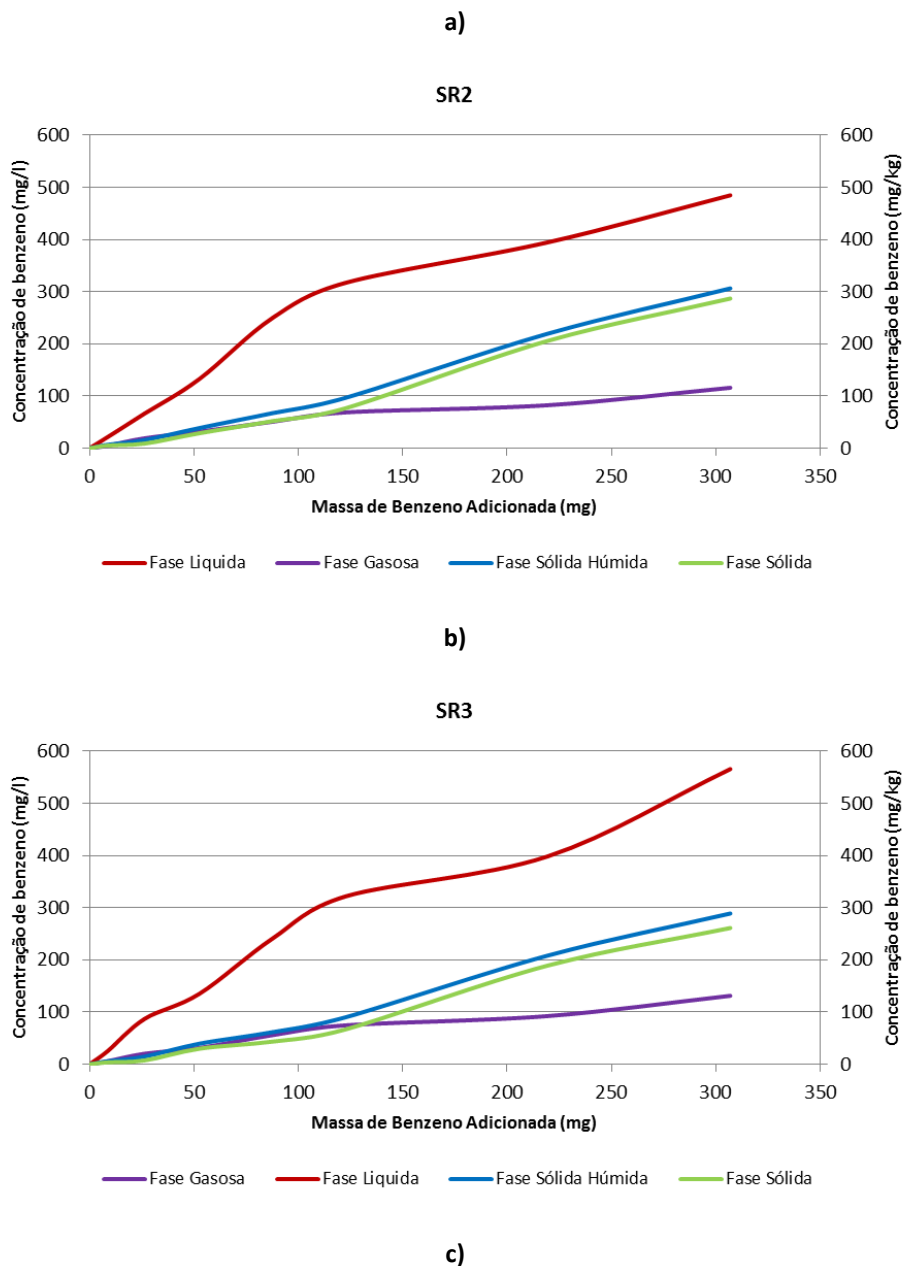
- ✓ Em todos os ensaios, a fase líquida apresenta maiores concentrações de contaminante, aumentando o seu valor à medida que aumenta o nível de contaminação nos ensaios;
- ✓ A fase gasosa evidencia, para níveis de contaminação maiores, um abrandamento do aumento da concentração de contaminante, o que aponta para saturação desta fase. Nos ensaios com maior teor em água, este patamar ocorre para concentrações de cerca de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que nos ensaios com menor teor de água, o patamar ocorre a cerca de  $160 \text{ mg L}^{-1}$ ;
- ✓ Comparando o comportamento da fase sólida na análise trifásica (solo seco) com o seu comportamento na análise bifásica (solo húmido), verifica-se que as diferenças são mínimas. A concentração de benzeno vai aumentando com o aumento do nível de contaminação, não se verificando tendência a ocorrer estabilização;
- ✓ Quanto às concentrações nas fases líquida e gasosa, verifica-se que são tanto maiores quanto maior é a percentagem de água presente no solo, o que poderá significar perda de capacidade de sorção da fase sólida com o aumento do teor em água;
- ✓ No sistema bifásico verifica-se que quanto maior é o teor em água no solo, maior é a concentração de contaminante na fase sólida (solo húmido) e menor na fase gasosa;
- ✓ Nos ensaios SR0\_20 e SR0\_15, o comportamento da distribuição das concentrações de contaminantes é muito semelhante. Na fase líquida, os dois ensaios apresentam uma subida entre os patamares de contaminação 0,35 mg e 87,7 mg, ocorrendo depois uma

ligeira estabilização que ocorre no intervalo de contaminação 87,7 mg e 122,8 mg. Seguidamente, a concentração na fase líquida retoma o crescimento até adições de benzeno de cerca de 240 mg, iniciando depois nova tendência a estabilizar.

Relativamente ao comportamento dos solos com diferentes composições mineralógicas, verifica-se, de acordo com o ilustrado na Figura 3.8, que:

- ✓ O comportamento das diferentes fases dos solos, tanto no cenário trifásico como no cenário bifásico, é semelhante ao descrito para os ensaios SRO\_20, SRO\_15, SRO\_10 e SRO\_5;
- ✓ O solo com maior percentagem de quartzo apresenta maior concentração de benzeno na fase líquida, o que deverá estar relacionado com o facto de, ao contrário das argilas, a água não se ligar às partículas de quartzo. Deste modo, os solos com mais percentagem de quartzo apresentam mais água livre, a qual estará disponível para dissolver o benzeno;
- ✓ Também na fase gasosa, a concentração de benzeno é tanto maior quanto maior for a percentagem de quartzo no solo;
- ✓ Nestes ensaios, para adições de benzeno superiores a cerca de 125 mg de benzeno há um decréscimo no aumento da concentração na fase líquida;
- ✓ O comportamento na fase sólida, tanto no solo seco como solo húmido, é contrario ao descrito para as fases líquidas e gasosa, uma vez que quanto maior é a quantidade de quartzo presente no solo menor é a concentração nessa fase. Este facto revela que, no caso dos solos estudados, seria a caulinite a principal responsável pela sorção de benzeno na fase sólida do solo. Verifica-se também que o decréscimo no aumento das concentrações nas fases líquida e gasosa é acompanhado por um acréscimo no aumento de concentração na fase sólida.





**Figura 3.8 – Evolução das concentrações de contaminante nas diferentes fases, nos ensaios em solos com diferentes composições mineralógicas; a) SR1; b) SR2; c) SR3**

Segundo Albergaria (2010), a diminuição da capacidade de retenção da fase sólida dos solos ocorre com o aumento do teor em água, sendo este efeito mais notório no caso dos contaminantes mais voláteis e mais solúveis (Carvalho, 2014). O que se verifica neste estudo é que, na fase gasosa, como era expectável, houve um aumento inicial, em patamares de contaminação mais baixos; isto ocorre devido á natureza volátil do benzeno. Assim que os patamares de contaminação aumentaram, a fase gasosa sofre uma estabilização da sua concentração de contaminante, ou seja, ocorre uma estabilização da massa de benzeno retida nesta fase. A causa mais provável deste comportamento será a proximidade da concentração de

saturação nesta fase, levando à estabilização anteriormente referida. Devido a esta saturação na fase gasosa, o que acontece é que, em patamares de contaminação mais elevados, há um aumento significativo nas quantidades de contaminante que se ligam às fases líquida e sólida. Como é possível verificar nas Figuras 3.6 e 3.7, o aumento de massa de contaminante na fase sólida apresenta um acréscimo muito superior ao aumento verificado na fase líquida, a qual tem tendência a estabilizar, tal como a fase gasosa.

Para o caso dos ensaios que tiveram diferentes composições mineralógicas, o efeito das argilas é visível. No frasco que apresenta menor percentagem de quartzo adicionado (e conseqüentemente menor percentagem de caulinite), o efeito ocorrido é uma maior concentração de contaminante na fase sólida. Analisando a composição mineralógica dos solos estudados verifica-se que o frasco SR1 foi o que apresentou maior fracção argilosa (54%), enquanto que os ensaios SR2 e SR3 apresentaram valores inferiores, 40% a 25% respectivamente. Assim, pode verificar-se proporcionalidade entre a capacidade de adsorção da fase sólida e a fracção argilosa presente nos materiais. Este fenómeno contraria o preconizado por muitos autores que consideram as argilas com fraca capacidade para sorver os compostos não-polares como o benzeno.

A análise dos gráficos das Figuras 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 é possível aferir que:

- ✓ Quanto maior a massa de benzeno adicionada, maior é a sorção, de benzeno na fase sólida. A água, como se une às partículas de solo, não está tão disponível para dissolver o benzeno na fase líquida. Por isso, a fase sólida retém maior massa, ao passo que na fase líquida, a massa retida praticamente estabiliza, à medida que se aumenta a contaminação. Este efeito é mais notório nos ensaios com diferentes percentagens de água.
- ✓ Quando se avalia em concentrações, quanto menor o teor de água no frasco, menor o volume de água no mesmo, levando a uma maior concentração de contaminante para a mesma quantidade de contaminante adicionada, na fase líquida. Isto leva a que em todos os ensaios, a fase líquida apresente maior concentração de benzeno, com tendência a crescer significativamente. Em níveis de contaminação mais elevados, o crescimento na fase líquida é notório, e nas restantes fases, mais reduzido. Sendo assim, e quando se analisa em distribuição mássica pelas diferentes fases do solo, para o mesmo patamar de contaminação, a fase líquida terá maiores massas, quanto maior o teor em água. Quando se analisa em concentrações, quanto menor o teor de água, menor o volume de água

presente nos ensaios e, conseqüentemente, maior a concentração de benzeno na fase líquida para o mesmo nível de contaminação;

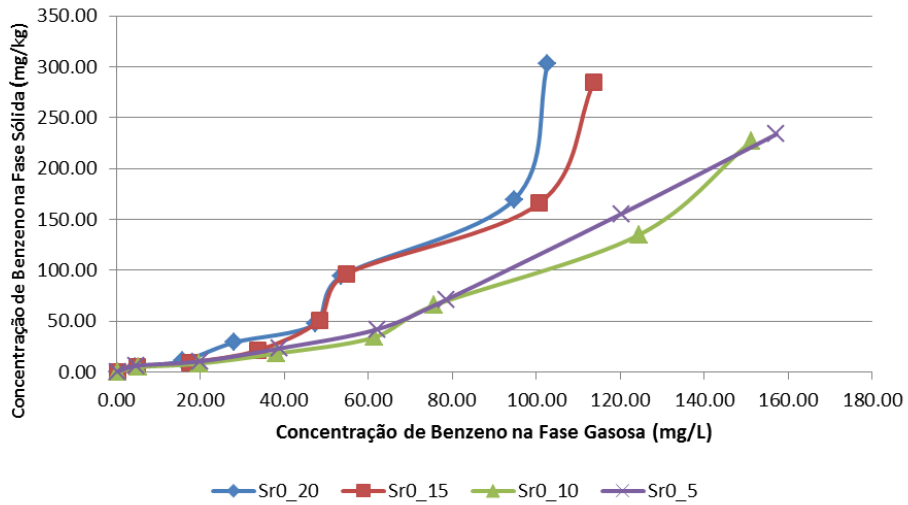
- ✓ Em todos os ensaios, as concentrações na fase gasosa são superiores às verificadas restantes fases;
- ✓ Nos ensaios que apresentam composições mineralógicas diferenciadas, o frasco com a maior percentagem de caulinite apresenta maior concentração de benzeno na fase sólida. Isto acontece devido à maior capacidade dos minerais de argila para sorver os contaminantes;
- ✓ Nas fases líquidas e gasosa, o ensaio com maior percentagem de quartzo apresenta maior concentração de contaminante nestas duas fases.

### **3.2.3 Isotérmicas de Adsorção**

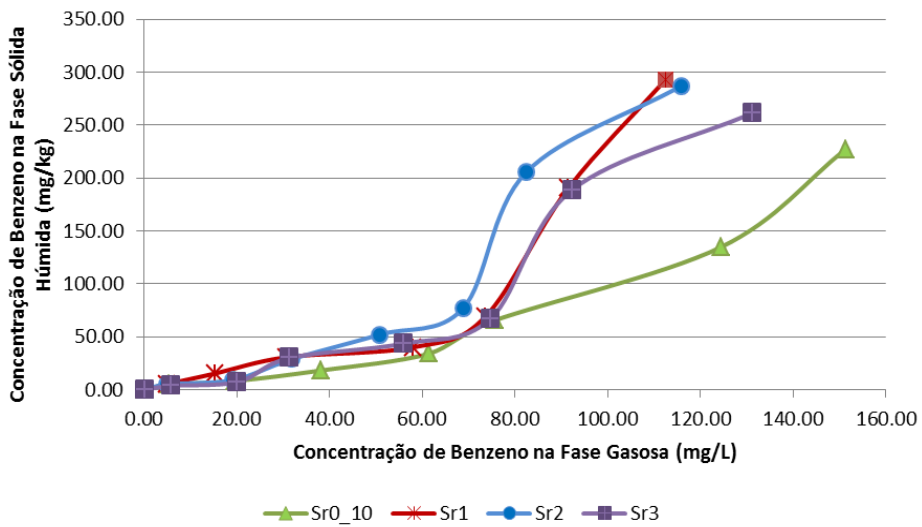
A partir dos dados obtidos, foram construídas isotérmicas de equilíbrio, relacionando a concentração de benzeno na fase sólida com a concentração de benzeno na fase gasosa, para cada um dos ensaios. Mais uma vez, optou-se por avaliar o comportamento do sistema em cenário trifásico e cenário bifásico. Nas Figuras 3.9 e 3.10 são apresentados, respectivamente, os resultados obtidos para os dois cenários.

Avaliando a Figura 3.9 a) verifica-se que as isotérmicas formam nitidamente dois grupos, um constituído pelas isotérmicas dos solos com teor em água mais elevado (SR0\_20 e SR0\_15) e outro grupo formado pelas isotérmicas dos solos com teor em água mais baixo (SR0\_10 e SR0\_05); nota-se também diferença na forma das isotérmicas que constituem estes conjuntos, sendo que no primeiro caso são isotérmicas semelhantes às definidas pela IUPAC como tipo IV, ao passo que, no segundo caso, são mais linearizadas com aproximação às definidas pela IUPAC como tipo III. Pode então concluir-se que é notória a influência do teor em água na sorção do benzeno nestes ensaios.

Na Figura 3.9 b) avaliou-se o efeito da variação da composição mineralógica nas concentrações de benzeno na fase sólida e gasosa. Os resultados permitem concluir que, para concentrações elevadas, a adição de quartzo interfere significativamente na sorção, uma vez que as isotérmicas dos ensaios SR1, SR2 e SR3 adquirem configuração totalmente distinta do ensaio SR0\_10. No entanto, ao contrário do que seria de esperar, os resultados apontam para maiores capacidades de sorção nos solos aos quais se adicionou quartzo; este facto pode estar relacionado com a alteração da estrutura do solo residual granítico a quando da sua preparação, uma vez que o solo foi previamente peneirado, para se proceder à substituição de parte da sua fracção natural por quartzo.



a)

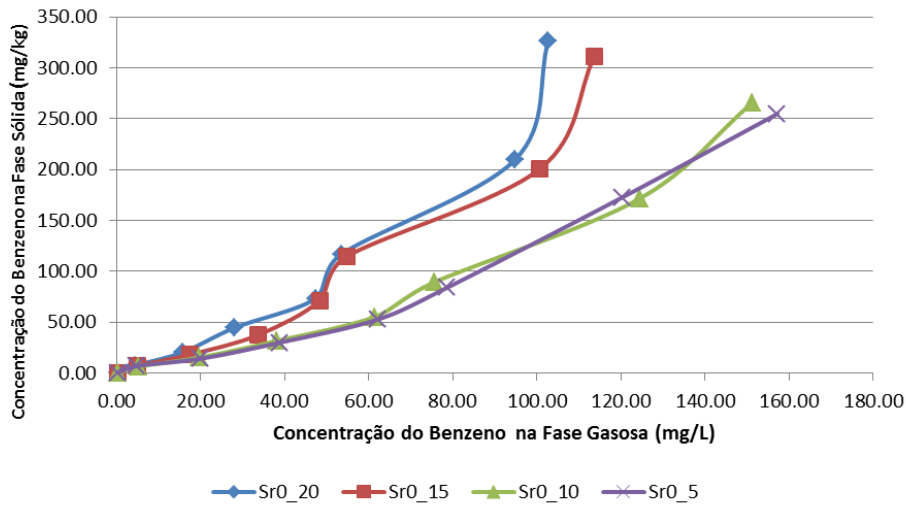


b)

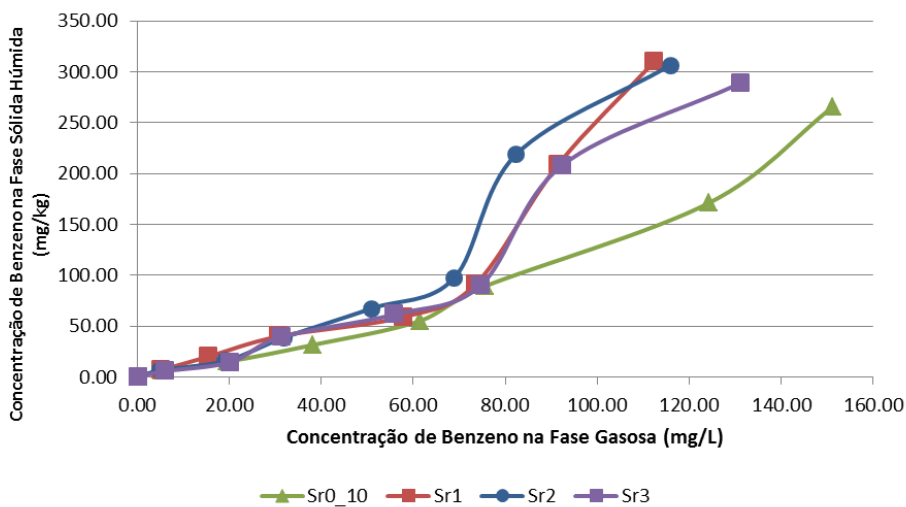
**Figura 3.9 – Isotérmicas de equilíbrio utilizando o solo seco; a) Com diferentes teores de água; b) Com diferentes composições mineralógicas**

Na Figura 3.10 a) e b) são apresentados os resultados obtidos na análise efectuada em sistema bifásico e as conclusões são totalmente idênticas às apresentadas anteriormente para a análise efectuada em cenário trifásico. Por este motivo, optou-se por deixar de considerar o cenário bifásico como uma hipótese que vale a pena explorar. Deste modo, os modelos matematicamente seguidamente apresentados serão exclusivamente aplicados aos dados obtidos considerando o sistema como trifásico.

Observando as isotérmicas dos solos SR1, SR2 e SR3 não é possível apontar uma tendência para a influência da presença de quartzo. Os resultados são semelhantes nas três composições estudadas, destacando-se ligeiramente o solo com teor em quartzo intermédio.



a)



b)

Figura 3.10 – Isotérmicas de equilíbrio utilizando o solo húmido; a) ensaios com diferentes teores de água; b) ensaios com diferentes composições mineralógicas

### 3.2.4 Aplicação de Modelos Matemáticos

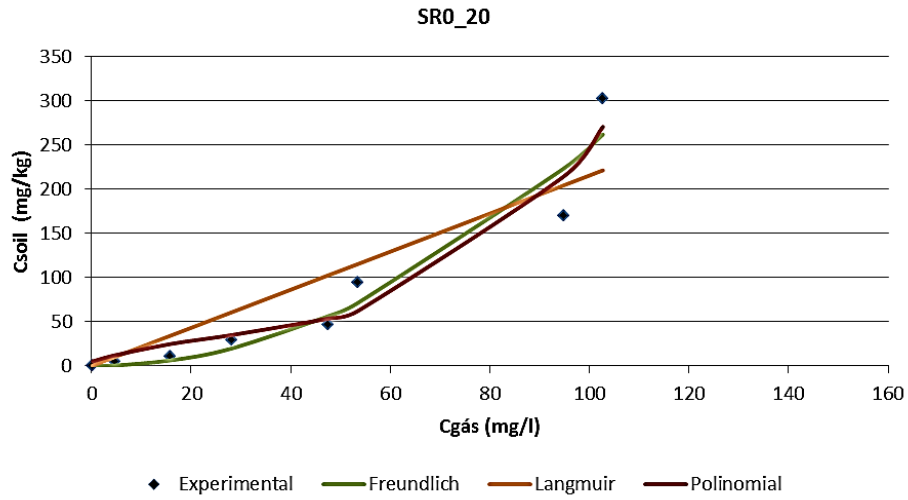
Aos dados experimentais obtidos e discutidos no item anterior (3.2.3) foram ajustados os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir e Polinomial de 3ºGrau. Na Tabela 3.6 indicam-se, para cada um dos ensaios, os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ( $K_F$ ), a potência do ajuste de Freundlich ( $n$ ), a constante de equilíbrio do modelo de

Langmuir ( $K_L$ ) e a capacidade máxima de adsorção do ajuste de Langmuir ( $q_{m\acute{a}x}$ ) e as variáveis preditoras do modelo Polinomial de 3º Grau.

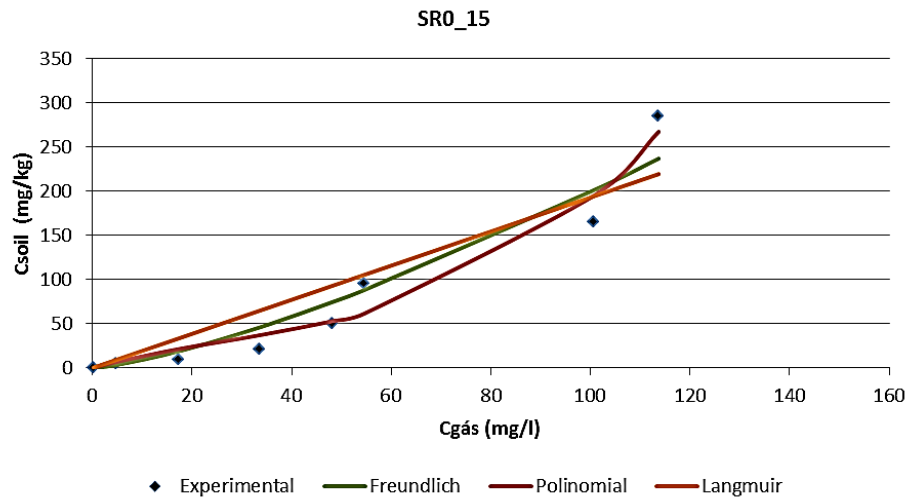
**Tabela 3.6 – Resultados obtidos, no sistema trifásico, no ajuste modelos de Freundlich, Langmuir e Polinomial**

Quadro Resumo - Ajustamento Não-Linear para Solos Secos											
Solo	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir			Modelo Polinomial				
	n	kf	R <sup>2</sup>	qmáx	kl	R <sup>2</sup>	a0	a1	a2	a3	R <sup>2</sup>
SR0_20	1,995	0,025	0,933	433841,4	4,97E <sup>-06</sup>	0,835	4,8478	1,690	-0,034	0,0004	0,944
SR0_15	1,346	0,406	0,931	434126,7	4,45E <sup>-06</sup>	0,865	0,1001	1,510	-0,020	0,0002	0,961
SR0_10	1,612	0,063	0,979	434269,9	2,73E <sup>-06</sup>	0,878	0,1000	0,450	0,0003	4,253E <sup>-05</sup>	0,995
SR0_05	1,429	0,160	0,987	434269,9	2,73E <sup>-06</sup>	0,907	0,1000	0,609	0,003	1,995E <sup>-05</sup>	0,994
SR1	1,348	0,379	0,852	434269,9	4,38E <sup>-06</sup>	0,775	0,1000	0,098	0,002	0,00019	0,977
SR2	1,343	0,466	0,913	434269,9	4,38E <sup>-06</sup>	0,829	0,0003	0,177	0,021	0	0,951
SR3	1,228	0,577	0,900	434391,8	3,87E <sup>-06</sup>	0,848	0,100	0,300	0,010	2,809E <sup>-05</sup>	0,942

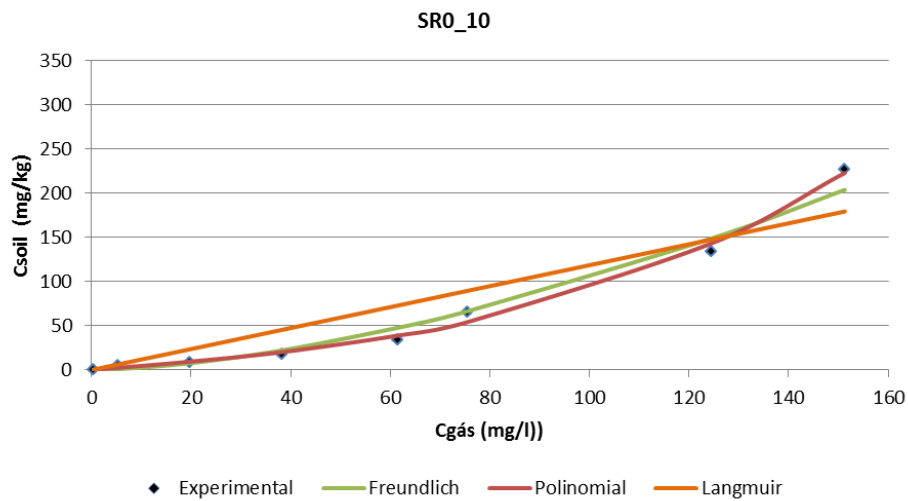
Tal como foi referido anteriormente, foram ajustados os modelos matemáticos aos dados obtidos em cenário trifásico, Como é possível verificar na Tabela 3.6, o modelo de Langmuir apresenta sempre coeficientes de determinação inferiores aos obtidos com os modelos de Freundlich e Polinomial, sendo que são frequentemente inferiores a 0,9, por este motivo foi considerado menos adequado ao estudo da fenomenologia em análise. Os resultados obtidos com o ajuste dos modelos de Freundlich e Polinomial apontam para adequada simulação da fenomenologia por ambos os modelos. No caso do modelo de Freundlich, os coeficientes de determinação estão compreendidos entre 0,852-0,987, ocorrendo só um valor abaixo de 0,900, No modelo Polinomial os valores dos coeficientes de determinação situam-se entre 0,942 e 0,995, Verifica-se, ainda, em todos os ensaios, que o modelo Polinomial de 3º grau ajusta ligeiramente melhor do que o modelo de Freundlich. Os solos naturais são geralmente meios heterogéneos e complexos pelo que o modelo de Langmuir é frequentemente referido como pouco adequado à interpretação da adsorção em solos. Contrariamente, vários autores referem a capacidade do modelo do Freundlich para descrever a adsorção em solos (Carvalho, 2014), sendo que os dados obtidos neste trabalho corroboram esta afirmação. Na Figura 3.11, são apresentados os ajustes dos modelos matemáticos estudados, relativos aos ensaios SR0\_20, SR0\_15, SR0\_10 e SR0\_5. Na Figura 3.12 são apresentados os ajustes dos modelos matemáticos estudados, relativos aos ensaios SR1, SR2 e SR3.



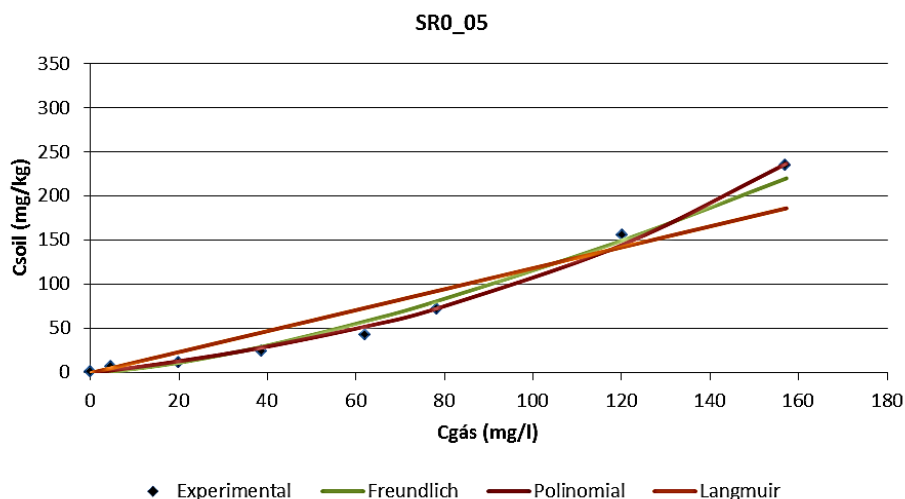
a)



b)



c)



**Figura 3.11 – Ajustes efectuados com recurso a modelos matemáticos nas Isotérmicas obtidas dos ensaios com diferentes teores de água; a) SR0\_20; b) SR0\_15; c) SR0\_10; d) SR0\_5**

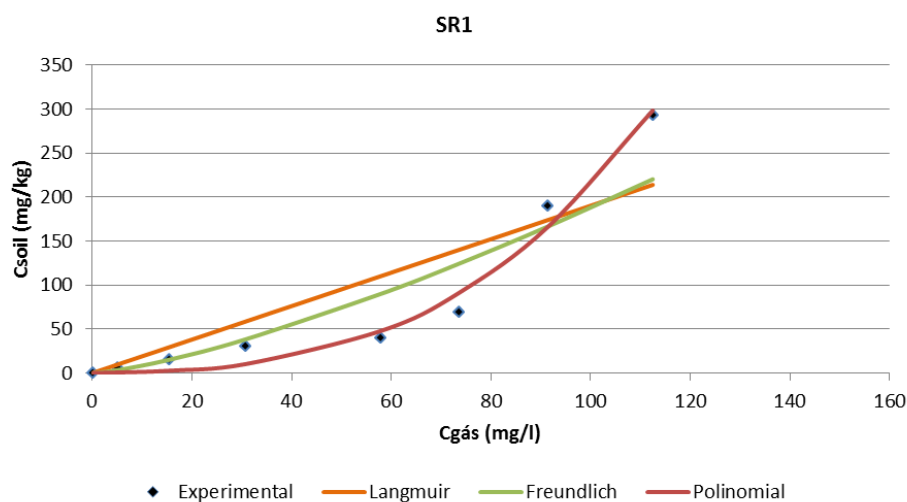
A análise dos resultados obtidos nos ensaio cujo objecto de estudo é a influência do teor de água dos solos na sorção, permitem verificar que:

- ✓ O modelo de Freundlich apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, sendo que quanto menor for o teor em água, melhor é o ajuste verificado;
- ✓ Na análise dos dados, verifica-se que o ensaio SR0\_5 apresenta, para o modelo de Freundlich, o valor mais elevado de coeficiente de determinação (0,987); os dados experimentais estão quase sobrepostos à curva correspondente a este modelo;
- ✓ O modelo de Langmuir, como anteriormente referido (3.2.4), não se adequa à colecção de dados experimentais;
- ✓ O modelo Polinomial de 3º grau apresenta um ajuste adequado a todos os dados experimentais verificando-se, à semelhança do que acontece com o modelo de Freundlich que quanto menor o teor em água do solo, maior o coeficiente de determinação obtido;
- ✓ Os ajustes dos modelos de Freundlich e Polinomial encontram-se quase sobrepostos, havendo, no entanto, ligeiras diferenças ao nível dos coeficientes de determinação; o modelo Polinomial apresenta sempre ajustes ligeiramente melhores aos conjuntos de valores experimentais.

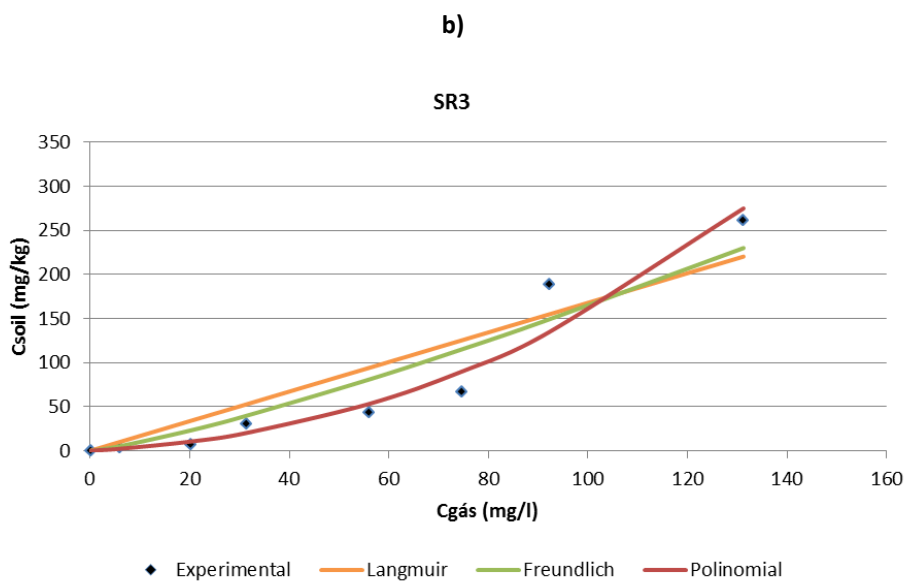
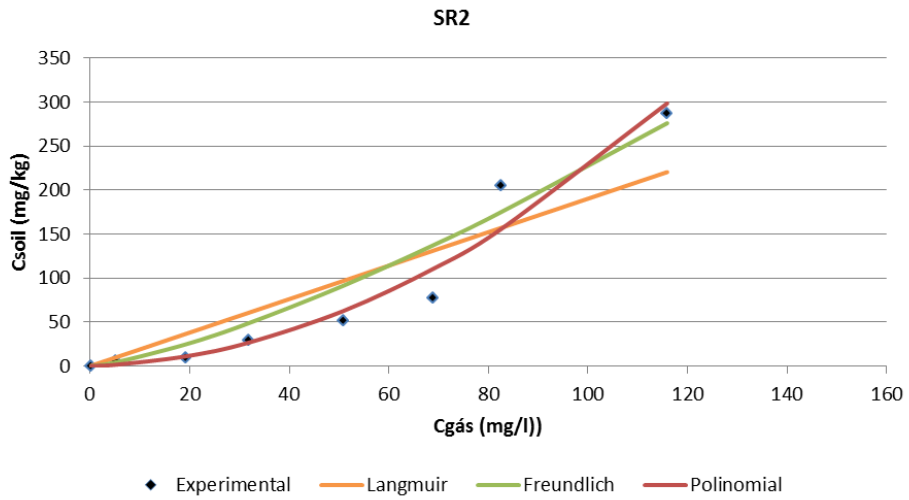
De seguida, são apresentados os ajustes efectuados com os modelos matemáticos anteriormente referidos, para os solos com diferentes composições mineralógicas SR1, SR2 e SR3.

- ✓ O modelo de Freundlich se adequa à simulação da adsorção neste tipo de solos, os valores de coeficiente de determinação situam-se entre 0,852 e 0,913. No entanto, não foi possível identificar nenhuma relação entre a variação da composição mineralógica e a qualidade do ajuste, ao contrário do que se verificou nos ensaios com diferentes teores em água. Verifica-se que o ensaio com percentagem de quartzo intermédia (SR2) é o que revelou melhor ajuste por este modelo;
- ✓ Tal como se verificou nos ensaios com diferentes teores em água, o modelo de Langmuir apresenta baixa adequação à simulação desta fenomenologia, sendo que os coeficientes de determinação são sempre inferiores a 0,9;
- ✓ O modelo Polinomial, tal como se verificou nos ensaios com diferentes teores em água, apresenta o melhor ajuste aos dados experimentais. Neste caso, os valores do coeficiente de determinação seguem uma tendência, verificando-se que quanto menor for a percentagem de quartzo no solo, melhor será o ajuste Polinomial de 3º grau.

O modelo Polinomial apresenta-se como o único que revelou uma clara tendência para todos os ensaios, tanto nos solos com diferentes teores de água como nos solos com diferentes composições mineralógicas. Para além disso, os coeficientes de determinação obtidos com este modelo são sempre superiores aos obtidos com o modelo de Freundlich e o modelo de Langmuir.



a)



**c)**

**Figura 3.12 – Ajustes efectuados com recurso a modelos matemáticos nas Isotérmicas obtidas dos ensaios com diferentes composições; a) SR1; b) SR2; c) SR3**

## **Capítulo IV – Conclusões**



## 4.1 Conclusões

O solo, como recurso importante da vida humana, deve ser preservado de modo a que possa estar em constante regeneração das suas propriedades biológicas, físicas, químicas e geotécnicas. A União Europeia deve aumentar a vigilância aos casos de contaminação, bem como aumentar as sanções a países não cumpridores da legislação corrente, obrigando os países que compõem a União Europeia a documentar e quantificar os casos de contaminação nos seus países, articulando esforços com a Agência Europeia do Ambiente para o combate à degradação dos solos por toda a Europa.

A caracterização do solo residual granítico revelou-se fundamental para determinar o comportamento do contaminante nas diferentes fases, devido à larga presença de minerais de argila (caulinite e montmorilonite); estes minerais apresentam características únicas, tanto físicas como químicas, sendo que a sua caracterização é fundamental. O solo residual granítico representa uma unidade geológica de grande importância do Norte de Portugal.

A escolha de benzeno, devido às suas características, permitiu aferir um comportamento visível da sua sorção, quando avaliado tanto com ensaios em solos com diferentes teores em água como com ensaios em solos com diferentes composições mineralógicas.

A metodologia analítica desenvolvida para quantificação e monitorização da concentração dos contaminantes na fase gasosa revelou-se, uma vez rotinada, adequada e de utilização simples.

Nos ensaios com diferentes teores em água, verifica-se que a quantidade máxima de benzeno sorvido na fase sólida aumentar com o teor em água, sendo que o ensaio SRO\_10 constituiu a única exceção. Analisando, tanto o cenário trifásico como o cenário bifásico, verifica-se que a fase sólida apresenta, na maioria das situações, uma distribuição mássica de benzeno maior, comparativamente às outras fases. A fase líquida, tanto no cenário trifásico como cenário bifásico, apresenta constantemente menor capacidade de reter contaminante, em todos os ensaios. Na fase gasosa, a quantidade de benzeno é maior, em níveis de contaminação baixos. Verificou-se que, com o aumento do nível de contaminação, o benzeno tende a distribuir-se preferencialmente pela fase sólida, sendo que este fenómeno ocorre tanto mais cedo quanto maior é o teor em água no solo. Nos ensaios com composições mineralógicas diferenciadas, o comportamento dos ensaios está dentro do expectável; quanto maior a percentagem de quartzo no ensaio, maior a capacidade de reter benzeno, tanto na fase líquida como na fase gasosa e a

sorção do contaminante diminui com o aumento da percentagem de quartzo, sendo que o comportamento apresentado é semelhante aos ensaios SR0\_20, SR0\_15, SR0\_10 e SR0\_5.

Assim, com estudo do comportamento do contaminante nas diferentes fases dos ensaios, aferiu-se que quanto maior a massa de benzeno adicionada, maior é a sorção. A água, como se une às partículas de solo, não está tão disponível para dissolver o benzeno na fase líquida. Com o aumento do nível de contaminação, a fase líquida tende a estabilizar, em termos de quantidade de massa de benzeno retida, verificando-se que este feito é mais notório nos ensaios com diferentes percentagens de água. Em termos de avaliação em concentrações, quanto menor o teor de água no frasco, menor o volume de água no mesmo, levando a uma maior concentração de contaminante para a mesma quantidade de contaminante adicionada, na fase líquida. Isto leva a que em todos os ensaios, a fase líquida apresente maior concentração de benzeno, com tendência a crescer significativamente. Em patamares de contaminação mais elevados, o crescimento na fase líquida é notório, e nas restantes fases, mais reduzido.

Nos ensaios que apresentam composições mineralógicas diferenciadas, o frasco com a maior percentagem de caulinite (e conseqüentemente menor percentagem de quartzo) apresenta maior massa de benzeno na fase sólida. Isto acontece devido à maior capacidade dos minerais de argila para sorver os contaminantes. Nas fases líquida e gasosa, o frasco que apresenta maior percentagem de quartzo apresenta maior concentração de contaminante nestas duas fases.

Após a construção das isotérmicas de equilíbrio, verificou-se, para os ensaios SR0\_20, SR0\_15, SR0\_10 e SR0\_5, que existe a formação de dois grupos distintos de isotérmicas, sendo que para teores em água maiores, as isotérmicas assemelham-se mais com as isotérmicas de Tipo IV (segundo IUPAC) e para teores em água menores, as isotérmicas assemelham-se com as isotérmicas de Tipo III (segundo o IUPAC). É notória a influência do teor em água na sorção do benzeno. No caso dos ensaios com diferentes composições mineralógicas, com o aumento da percentagem de quartzo, as isotérmicas apontam para um aumento da capacidade de sorção do solo, o que não era o comportamento expectável e não está de acordo com as conclusões tiradas nos estudos da distribuição. Assim, não existe uma tendência notória neste conjunto de ensaios, em relação à influência da adição de quartzo na sorção do benzeno.

Aos resultados das isotérmicas foram ajustados os modelos de Freundlich, Langmuir e Polinomial de 3º Grau. Os resultados demonstraram uma clara adequação do modelo Polinomial em todos os ensaios, demonstrando coeficientes de determinação superiores, quando comparados com os obtidos nos outros modelos aplicados. O modelo Polinomial e de Freundlich apresentaram, para os ensaios com teores em água diferenciados, resultados que indicam uma relação notória:

quanto menor o teor em água do solo, maior o coeficiente de determinação obtido. No modelo de Freundlich não foi possível identificar nenhuma relação entre a variação da composição mineralógica e a qualidade do ajuste, para os ensaios com composições mineralógicas diferenciadas. O modelo de Langmuir, para os estudos efectuados, revelou uma menor adequabilidade no ajuste aos resultados experimentais, em todos os ensaios.

## 4.2 Perspectivas Futuras

O trabalho desenvolvido, no decurso desta tese, revelou novos caminhos a tomar, tanto ao nível da continuidade dos estudos realizados como ao nível de estudos complementares. Neste sentido sugere-se:

- ✓ Realização de investigação com diferentes materiais geológicos, como por exemplo solos sedimentares aluvionares;
- ✓ Utilizando os mesmos solos, aumentar ou diminuir o grau de manipulação da composição mineralógica, com possível adição de novos geomateriais, para além do quartzo, podendo assim estudar a influência de novos materiais na distribuição de contaminante nas diferentes fases;
- ✓ Alargar o intervalo de contaminação já efectuado, aumentando a quantidade de benzeno, de modo a poder aferir a que concentrações de contaminante ocorre a saturação das diferentes fases;
- ✓ Realização de ensaios no mesmo solo, utilizando novos grupos de contaminantes ou até misturas de contaminantes, como por exemplo os restantes BTEX (tolueno, xilenos e etilbenzeno), aferindo, assim, o comportamento de cada um dos contaminantes pelas diferentes fases do solo, apresentando uma simulação mais alargada da sorção no solo;
- ✓ Adição de biocombustíveis, de modo a estudar a influência da sua adição, na distribuição pelas diferentes fases.



## **Referências Bibliográficas**



Almeida, C.; Mendonça, J.; Jesus, M.; Gomes, A. (2000). Sistemas Aquíferos de Portugal Continental – Maciço Antigo, Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos; ([http://snirh.apambiente.pt/snirh/download/aquiferos\\_PortugalCont/Introducao\\_Macico\\_Antigo.pdf](http://snirh.apambiente.pt/snirh/download/aquiferos_PortugalCont/Introducao_Macico_Antigo.pdf), consultado em 17/06/2015);

Araújo, M., A., (1995). Relatório e Programa de Geografia retirado de <http://web.letras.up.pt/asaraujo/Trabalhos/17.Programa%20associada.pdf>, consultado em 22/06/2015;

ATSDR, (2007a). Toxicological profile for benzene. Atlanta, Georgia: US Department of Health and Human Services Retrieved from <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp56.pdf>;

Bandaru, M.; Reta, N.; Dalal, H.; Ellis, A. V.; Shapter, J. & Voelckler, N. H. (2013). Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivated single wall carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 261:534-541

Brady N.C. (1984). *The nature and properties of soils*. 9th Revised Edition, Macmillan, 564 pp.

Cardoso, J. C. (1974). *Classificação dos Solos de Portugal*. Nova Versão, Boletim dos Solos. Lisboa, SROA, Secretária de Estado da Agricultura;

Carvalho, M. (2014). *Análise Fenomenológica da Bio-Remediação de Solos contaminados com compostos orgânicos – Perspectiva Multidisciplinar*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. (Tese de Doutoramento).

CCE (2006). *Comunicação da comissão ao concelho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Economico e Social Europeu e ao Comité de Regiões. “Estratégia temática da protecção dos solos”*;

EEA (2010a): *“Solo – o recurso esquecido”* – Agência Europeia do Ambiente, 2010, publicado em 22/10/2010 (<http://www.eea.europa.eu/pt/sinais.da.aea/sinais.2011/artigos/solo>, visitado em 22/06/2015);

EEA (2014). *Progress in management of contaminated sites (CSI 015/LSI 003)*. Retirado de <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>, consultado em 24/06/2015;

Environmental Protection Agency (EPA). *Benzene : Hazardous Summary*, criado em Abril, 1992 e revisto Janeiro, 2012 (<http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/benzene.html>, consultado em 26/06/2015);

Ferreira, A. M. P. J. (2000). Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: Estudo de factores de variação regional. Universidade de Lisboa. (Tese de Doutoramento).

Fiúza, A. M. A. (2009). Considerações sobre tecnologias de reabilitação de solos contaminados. *Indústria e Ambiente* (54): 14 - 17.

Gregg, S. J., Sing, W., (1982), *Adsorption, Surface Areas and Porosity – Second Edition*, Academic Press;

Jeffries, J., Morgan, H., Waterfall, E., Earl, N. (2009)– Soil Guideline Values for benzene in soil, from [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/313871/sc\\_ho0309bpqi.e.e.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/313871/sc_ho0309bpqi.e.e.pdf), consultado em 26/06/2015);

Khalfaoui, M., Knani, S., Lamine, A. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2):350–356.

Leo, A., Hansch, C., Elkins, D., 1971. Partition Coefficients and their uses. Department of Chemistry, Pomona College, Claremont, Califórnia; consultado em 02/07/2015;

Matos Fernandes, M., (2006). *Mecânica dos Solos, Conceitos e Princípios Fundamentais (Volume I)*, FEUP Edições, Porto.

Mays, A.; Doan H. & Cheng C.-H. (2014) (2014). A review on Breathing Behavior of Metal Organic Frameworks (MOF's) for Gas Adsorption;

Motulsky, H., Christopoulos, A. (2003). *Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression*. Oxford University Press, 352 pp

Perry, R., Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineer Handbook (7th Edition)*. Chemical Engineers Handbook. McGraw-Hill Professional.

Piwoni, M., D., Keeley, W., 1989 – Basic concepts of contaminant sorption at hazardous waste sites – Environmental Protection Agency;

Poças, P., E., M. – *Enquadramento Geológico* (<http://repositorium.sdum.uminho.pt/1522/.../cap%201.2.pdf>, consultado em 22/06/2015);

Proença, M. (2011). *Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011 . (Tese de Mestrado)

Ribeiro, A., Antunes, M.T., Ferreira, M.P., Rocha, R.B., Soares, A.F., Zbyszewski, G., Moitinho de Almeida, F., Carvalho, D., Monteiro, J.H. (1979). Introduction à la géologie générale du Portugal. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.

Sampaio, E. (2006). Mineralogia do solo. Departamento de Geociências, Universidade de Évora.

Suthersan, S. S. (1997). Remediation engineering: design concepts. CRC Press.

USEPA (1996) – Soil Screening Guidance: Technical Background Document – EPA/540/R.95/128, May of 1996 (visto 25/06/2015);



## **Anexos**



## Índice de Anexos

### Anexo 1 – Dados experimentais

#### 1.1 Áreas dos picos de contaminantes obtidos por cromatografia

<b>Tabela 1.1</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 19 a 21 de Janeiro .....	Pág.95
<b>Tabela 1,2</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 2 a 4 de Fevereiro .....	Pág.95
<b>Tabela 1.3</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 11 a 13 de Fevereiro .....	Pág. 95
<b>Tabela 1.4</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 23 a 25 de Fevereiro .....	Pág. 96
<b>Tabela 1.5</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 4 a 6 de Março .....	Pág. 96
<b>Tabela 1.6</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 16 a 18 de Março .....	Pág. 96
<b>Tabela 1,7</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 25 a 27 de Março .....	Pág. 97
<b>Tabela 1.8</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 7 a 8 de Abril .....	Pág. 97
<b>Tabela 1.9</b> – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 22 a 23 de Abril .....	Pág.97

### Anexo 2 – Análises Granulométricas

#### 2.1 Análise Granulométrica dos Solos SR0, SR1, SR2 e SR3

<b>Tabela 1.10</b> - Análises Granulométricas dos solos experimentais .....	Pág.98
---	--------

#### 2.2 Análise Granulométrica a raio-laser do agregado quartzo.....

Pág. 99

## Anexo 1 – Dados Experimentais

### 1.1 Áreas dos picos de contaminantes obtidos por cromatografia

**Tabela 1.1 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 19 a 21 de Janeiro**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Área de Cromatografia Dia 1	12-01-2015	12-01-2015	12-01-2015	12-01-2015	12-01-2015	12-01-2015	12-01-2015
Área de Cromatografia Dia 2	158861,75	195524,5	216478,15	184071,25	183604,4	162912,8	142841,2
Média	19-01-2015	19-01-2015	19-01-2015	20-01-2015	19-01-2015	19-01-2015	19-01-2015
Desvio Padrão	169740,6	179178	197717,5	177268,85	169280,9	164812,75	163555,75
RSD	20-01-2015	20-01-2015	20-01-2015	21-01-2015	20-01-2015	20-01-2015	20-01-2015
	164301,18	187351,25	207097,83	180670,05	176442,65	163862,78	153198,48
	7692,5086	11558,721	13265,783	4810,0232	10128,244	1343,4675	14647,399
	4,7	6,2	6,4	2,7	5,7	0,8	9,6

**Tabela 1.2 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 2 a 4 de Fevereiro**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	10	10	10	10	10	10	10
Área de Cromatografia Dia 1	21-01-2015	21-01-2015	21-01-2015	21-01-2015	21-01-2015	21-01-2015	21-01-2015
Área de Cromatografia Dia 2	3293944,3	3534160,9	3613917,3	3622073,7	3309713,5	3790625,3	4242817,1
Média	02-02-2015	02-02-2015	02-02-2015	02-02-2015	02-02-2015	03-02-2015	02-02-2015
Desvio Padrão	3157048,8	3424361,4	3889601,4	3172901,3	3794556,8	3302062,2	4120973
RSD	03-02-2015	03-02-2015	03-02-2015	03-02-2015	03-02-2015	04-02-2015	03-02-2015
	3225496,5	3479261,1	3751759,4	3397487,5	3552135,1	3546343,7	4181895
	96799,772	77640,006	194938,1	317612,81	342835,99	345466,32	86156,789
	3,0	2,2	5,2	9,3	9,7	9,7	2,1

**Tabela 1.3 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 11 a 13 de Fevereiro**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	30	30	30	30	30	30	30
Área de Cromatografia Dia 1	04-02-2015	04-02-2015	04-02-2015	04-02-2015	04-02-2015	04-02-2015	04-02-2015
Área de Cromatografia Dia 2	10670732	12824727	14411429	14140627	10404773	14194251	15036544
Média	11-02-2015	11-02-2015	11-02-2015	12-02-2015	11-02-2015	11-02-2015	11-02-2015
Desvio Padrão	11499151	11737570	13140792	14044348	11217841	12684857	13277476
RSD	12-02-2015	12-02-2015	12-02-2015	13-02-2015	12-02-2015	12-02-2015	12-02-2015
	11084941	12281148	13776110	14092487	10811307	13439554	14157010
	585780,9	768736,48	898476,46	68080,135	574925,58	1067302,8	1243849,4
	5,3	6,3	6,5	0,5	5,3	7,9	8,8

**Tabela 1.4 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 23 a 25 de Fevereiro**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	60	60	60	60	60	60	60
Área de Cromatografia Dia 1	13-02-2015	13-02-2015	13-02-2015	13-02-2015	13-02-2015	13-02-2015	13-02-2015
Área de Cromatografia Dia 2	19974509	24931265	28591835	27152363	22540417	22582652	22392513
Média	23-02-2015	23-02-2015	23-02-2015	23-02-2015	23-02-2015	24-02-2015	24-02-2015
Desvio Padrão	19454544	22446763	25043857	27281614	20714511	22208523	21583672
RSD	24-02-2015	24-02-2015	24-02-2015	24-02-2015	24-02-2015	25-02-2015	25-02-2015
	19714526	23689014	26817846	27216988	21627464	22395587	21988092
	367670,85	1756808,2	2508798,9	91394,294	1291110,8	264549,79	571937,17
	1,9	7,4	9,4	0,3	6,0	1,2	2,6

**Tabela 1.5 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 4 a 6 de Março**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	100	100	100	100	100	100	100
Área de Cromatografia Dia 1	25-02-2015	25-02-2015	25-02-2015	25-02-2015	25-02-2015	25-02-2015	25-02-2015
Área de Cromatografia Dia 2	32409329	33941548	45044801	44915556	39318586	37607940	39930362
Média	05-03-2015	05-03-2015	04-03-2015	04-03-2015	04-03-2015	05-03-2015	04-03-2015
Desvio Padrão	34166440	33998342	41222892	42342208	42063264	33751634	38585081
RSD	06-03-2015	06-03-2015	05-03-2015	05-03-2015	05-03-2015	06-03-2015	05-03-2015
	33287885	33969945	43133847	43628882	40690925	35679787	39257722
	1242465,5	40159,458	2702498,3	1819631,7	1940780,3	2726820,2	951257,85
	3,7	0,1	6,3	4,2	4,8	7,6	2,4

**Tabela 1.6 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 16 a 18 de Março**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	140	140	140	140	140	140	140
Área de Cromatografia Dia 1	06-03-2015	06-03-2015	06-03-2015	06-03-2015	06-03-2015	06-03-2015	06-03-2015
Área de Cromatografia Dia 2	33187444	32295440	48456664	50008090	48141083	41985539	52013747
Média	17-03-2015	17-03-2015	16-03-2015	16-03-2015	16-03-2015	16-03-2015	16-03-2015
Desvio Padrão	30846904	33646882	51550337	54788349	48608183	46972785	46543249
RSD	18-03-2015	18-03-2015	17-03-2015	17-03-2015	17-03-2015	17-03-2015	17-03-2015
	32017174	32971161	50003500	52398219	48374633	44479162	49278498
	1655011,2	955613,56	2187557,2	3380153,9	330289,58	3526515,2	3868226,6
	5,2	2,9	4,4	6,5	0,7	7,9	7,8

**Tabela 1.7 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 25 a 27 de Março**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	190	190	190	190	190	190	190
Área de Cromatografia Dia 1	18-03-2015	18-03-2015	18-03-2015	18-03-2015	18-03-2015	18-03-2015	18-03-2015
Área de Cromatografia Dia 2	64397380	72027431	92175461	94018843	79247137	81309461	81901755
Média	25-03-2015	26-03-2015	26-03-2015	26-03-2015	26-03-2015	26-03-2015	25-03-2015
Desvio Padrão	68525720	69645409	94786205	91430467	78352654	82365739	85891876
RSD	26-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	26-03-2015
	66461550	70836420	93480833	92724655	78799896	81837600	83896815
	2919177	1684343,4	1846074,8	1830258,4	632495,31	746901,34	2821441,7
	4,4	2,4	2,0	2,0	0,8	0,9	3,4

**Tabela 1.8 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 7 a 8 de Abril**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	250	250	250	250	250	250	250
Área de Cromatografia Dia 1	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015	27-03-2015
Área de Cromatografia Dia 2	83542375	90115132	107681736	105262001	80779921	71536435	81742714
Média	07-04-2015	07-04-2015	07-04-2015	07-04-2015	07-04-2015	07-04-2015	07-04-2015
Desvio Padrão	82831981	87560459	114871227	109535596	79349630	71424947	80011526
RSD	08-04-2015	08-04-2015	08-04-2015	08-04-2015	08-04-2015	08-04-2015	08-04-2015
	83187178	88837795	111276482	107398798	80064775	71480691	80877120
	502324,38	1806426,6	5083737,5	3021888,5	1011368,3	78834,557	1224134,4
	0,6	2,0	4,6	2,8	1,3	0,1	1,5

**Tabela 1.9 – Dados dos ensaios de cromatografia efectuados entre 22 a 23 de Abril**

Cromatografia	Sr0_20	Sr0_15	Sr0_10	Sr0_5	Sr1	Sr2	Sr3
Nível de Contaminação (uL)	350	350	350	350	350	350	350
Área de Cromatografia Dia 1	15-04-2015	15-04-2015	15-04-2015	15-04-2015	15-04-2015	15-04-2015	15-04-2015
Área de Cromatografia Dia 2	90286483	103072909	131507046	146369932	100710867	103365958	116946068
Média	22-04-2015	22-04-2015	22-04-2015	22-04-2015	22-04-2015	22-04-2015	22-04-2015
Desvio Padrão	91110103	99205872	142122923	138518887	99215256	103082961	118595326
RSD	23-04-2015	23-04-2015	23-04-2015	23-04-2015	23-04-2015	23-04-2015	23-04-2015
	90698293	101139391	136814985	142444410	99963062	103224459	117770697
	582387,36	2734408,3	7506558,9	5551526,7	1057556,8	200109,27	1166201,5
	0,6	2,7	5,5	3,9	1,1	0,2	1,0

## Anexo 2 – Análises Granulométricas

### 2.1 Análise Granulométrica aos Solos SR0, SR1, SR2 e SR3

Tabela 1.10 – Análises Granulométricas dos solos experimentais

#Peneiro (mm)	SR0 (%)	SR1 (%)	SR2 (%)	SR3 (%)
9,51	100	100	100	100
4,76	99,77	99,77	99,77	99,77
2	94,24	94,24	94,24	94,24
0,841	81,38	80,28	79,1798	78,07963
0,6	74	71,027	74,0537	72,0805
0,42	65,37	62,438	63,5052	58,57273
0,25	53,96	50,585	51,2092	41,83379
0,105	41,58	39,839	42,0978	30,35665
0,074	36,77	37,547	38,3248	26,10217
0,055	34,99	35,546	36,102	24,15807
0,039	33,8	34,21	34,6199	23,02981
0,025	30,25	30,541	30,8329	21,12429
0,015	25,5	25,718	25,9368	18,15516
0,011	21,94	22,129	22,3186	16,50795
0,007	19,81	19,975	20,1409	15,3064
0,004	12,69	12,791	12,8927	9,994099
0,002	5,34	5,3549	5,36981	4,38472
0,001	4,15	4,15	4,15	4,15

### 2.2 Análise Granulométrica a Raio-laser do agregado Quartzzo

## Result Analysis Report

**Sample Name:**  
silica1 - Average

**SOP Name:**

**Measured:**  
quinta-feira, 4 de Dezembro de 2014 16:32:57

**Sample Source & type:**

**Measured by:**  
Administrator

**Analysed:**  
quinta-feira, 4 de Dezembro de 2014 16:32:59

**Sample bulk lot ref:**

**Result Source:**  
Averaged

**Particle Name:**  
Aluminium silicate

**Accessory Name:**  
Hydro 2000G (A)

**Analysis model:**  
General purpose

**Sensitivity:**  
Normal

**Particle RI:**  
1,650

**Absorption:**  
0,1

**Size range:**  
0,020 to 2000,000 um

**Obscuration:**  
10,15 %

**Dispersant Name:**  
Water

**Dispersant RI:**  
1,330

**Weighted Residual:**  
1,460 %

**Result Emulation:**  
Off

**Concentration:**  
0,1483 %Vol

**Span :**  
1,689

**Uniformity:**  
0,511

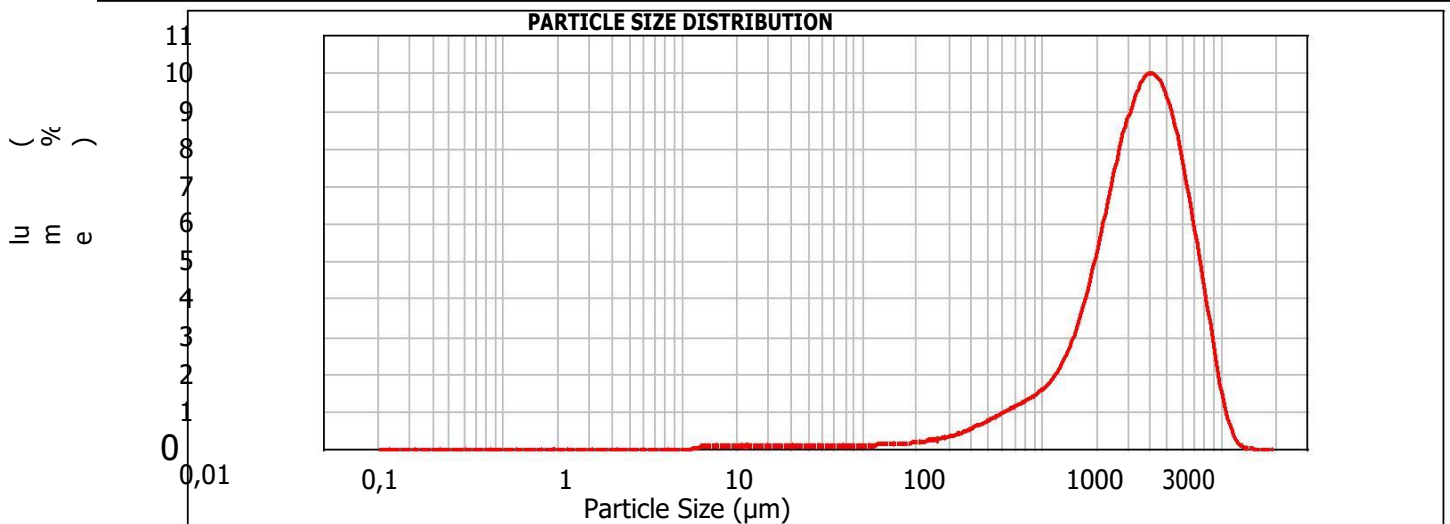
**Result units:**  
Volume

**Specific Surface Area:**  
0,0558 m<sup>2</sup>/g

**Surface Weighted Mean D[3,2]:**  
107,547 um

**Vol, Weighted Mean D[4,3]:**  
382,307 um

**d(0,1): 105,858 um      d(0,5): 350,528 um      d(0,9): 698,026 um**



silica1 - Average, quinta-feira, 4 de Dezembro de 2014 16:32:57

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	0,02	11,482	0,10	120,226	2,00	1258,925	0,05
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	0,08	13,183	0,11	138,038	2,56	1445,440	0,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	0,09	15,136	0,13	158,489	3,33	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	0,09	17,378	0,15	181,970	4,33	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,00	1,905	0,10	19,953	0,17	208,930	5,47	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,00	2,188	0,10	22,909	0,21	239,883	6,68	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,00	2,512	0,10	26,303	0,27	275,423	7,77	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,00	2,884	0,10	30,200	0,34	316,228	8,61	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,00	3,311	0,09	34,674	0,43	363,078	9,02	3801,894	0,00
0,035	0,00	0,363	0,00	3,802	0,09	39,811	0,54	416,869	8,91	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	0,00	4,365	0,09	45,709	0,66	478,630	8,27	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	0,00	5,012	0,08	52,481	0,79	549,541	7,18	5754,399	0,00
0,052	0,00	0,550	0,00	5,754	0,08	60,256	0,92	630,957	5,78	6606,934	0,00
0,060	0,00	0,631	0,00	6,607	0,08	69,183	1,05	724,436	4,26	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	0,00	7,586	0,08	79,433	1,20	831,764	2,72	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	0,00	8,710	0,09	91,201	1,37	954,993	1,22	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	0,00	10,000	0,09	104,713	1,62	1096,478	0,34		
0,105	0,00	1,096	0,00	11,482		120,226		1258,925			

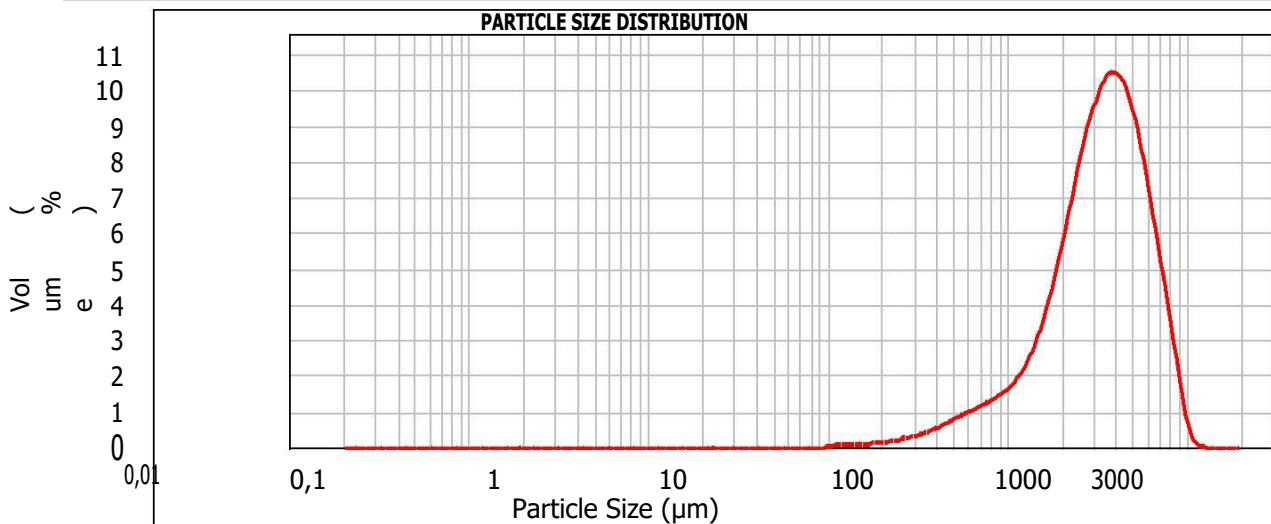
## Result Analysis Report

**Sample Name:** silica2 - Average  
**SOP Name:**  
**Measured:** quinta-feira, 4 de Dezembro de 2014 16:41:32  
**Sample Source & type:**  
**Measured by:** Administrator  
**Analysed:** quinta-feira, 4 de Dezembro de 2014 16:41:33  
**Sample bulk lot ref:**  
**Result Source:** Averaged

**Particle Name:** Aluminium silicate  
**Accessory Name:** Hydro 2000G (A)  
**Analysis model:** General purpose  
**Sensitivity:** Normal  
**Particle RI:** 1,650  
**Absorption:** 0,1  
**Size range:** 0,020 to 2000,000 um  
**Obscuration:** 10,64 %  
**Dispersant Name:** Water  
**Dispersant RI:** 1,330  
**Weighted Residual:** 1,074 %  
**Result Emulation:** Off

**Concentration:** 0,3379 %Vol  
**Span :** 1,579  
**Uniformity:** 0,48  
**Result units:** Volume  
**Specific Surface Area:** 0,0281 m<sup>2</sup>/g  
**Surface Weighted Mean D[3,2]:** 213,149 um  
**Vol, Weighted Mean D[4,3]:** 366,674 um

**d(0,1): 118,004 um**                      **d(0,5):338,616 um**                      **d(0,9): 652,835 um**



silica2 - Average, quinta-feira, 4 de Dezembro de 2014 16:41:32

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	0,00	11,482	0,00	120,226	0,06	1258,925	0,00		
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	0,00	13,183	0,00	138,038	0,08	1445,440	0,00		
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	0,00	15,136	0,00	158,489	0,09	1659,587	0,00		
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	0,00	17,378	0,00	181,970	0,11	1905,461	0,00		
0,017	0,00	0,182	0,00	1,905	0,00	19,953	0,00	208,930	0,14	2187,762	0,00		
0,020	0,00	0,209	0,00	2,188	0,00	22,909	0,00	239,883	0,19	2511,886	0,00		
0,023	0,00	0,240	0,00	2,512	0,00	26,303	0,00	275,423	0,25	2884,032	0,00		
0,026	0,00	0,275	0,00	2,884	0,00	30,200	0,00	316,228	0,33	3311,311	0,00		
0,030	0,00	0,316	0,00	3,311	0,00	34,674	0,00	363,078	0,43	3801,894	0,00		
0,035	0,00	0,363	0,00	3,802	0,00	39,811	0,00	416,869	0,56	4365,158	0,00		
0,040	0,00	0,417	0,00	4,365	0,00	45,709	0,00	478,630	0,69	5011,872	0,00		
0,046	0,00	0,479	0,00	5,012	0,00	52,481	0,00	549,541	0,83	5754,399	0,00		
0,052	0,00	0,550	0,00	5,754	0,00	60,256	0,00	630,957	0,96	6606,934	0,00		
0,060	0,00	0,631	0,00	6,607	0,00	69,183	0,00	724,436	1,09	7585,776	0,00		
0,069	0,00	0,724	0,00	7,586	0,00	79,433	0,00	831,764	1,24	8709,636	0,00		
0,079	0,00	0,832	0,00	8,710	0,00	91,201	0,00	954,993	1,43	10000,000	0,00		
0,091	0,00	0,955	0,00	10,000	0,00	104,713	0,00	1096,478	1,71		0,05		
0,105	0,00	1,096	0,00	11,482	0,05	120,226	0,05	1258,925					

