



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLOS CALCÁRIOS – INFLUÊNCIA DOS MINERAIS DE ARGILA

Joana Manuela da Cruz Almeida





Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

**DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLOS
CALCÁRIOS – INFLUÊNCIA DOS MINERAIS DE ARGILA**

Joana Manuela da Cruz Almeida

1100514

*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 Maria Manuela Martins de Carvalho, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP, e coorientação da Doutora Cristina Vila, Professora Auxiliar do Departamento de Minas da FEUP.*

Júri

Presidente

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé

Professor Coordenador com Agregação, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim de Matos

Professora Coordenadora 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

A tese de **mestrado em engenharia geotécnica e geoambiente** (MEGG) foi apresentada e defendida em prova pública, pela Licenciada **Joana Manuela da Cruz Almeida**, 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 **18 (dezoito) valores**, cuja fundamentação se encontra em acta. Todas as correções pontuais determinadas pelo júri, e só essas, foram efectuadas.

***"All natural resources ... are soil or derivatives of soil. Farms, ranges, crops, and livestock, forests, irrigation water and even water power resolve themselves into questions of soil. Soil is therefore the basic natural resource." -- Aldo Leopold (1924)
"Erosion and Prosperity"***

Agradecimentos

Ao aproximar-se o fim deste percurso académico, contemplo-o com uma enorme felicidade. Foram cinco anos de muito trabalho, momentos bons e menos bons, mas também, e principalmente, de momentos construtivos que me tornaram na pessoa que sou hoje. Durante esta jornada fui acompanhada por um conjunto de pessoas fantásticas e incansáveis que sempre me incentivaram e ampararam, nunca me deixando desmoralizar. A todas essas pessoas que, das mais variadas formas, contribuíram para que atingisse este patamar na minha vida académica, expresso a minha sincera e extrema gratidão. Em particular, desejo agradecer:

À Professora Doutora Manuela Carvalho, orientadora deste trabalho, pela oportunidade e confiança depositada em mim, pelos ensinamentos, apoio, rigor e gentileza que tanto me incentivaram nesta aliciante experiência.

À Professora Doutora Cristina Vila, coorientadora deste trabalho, pela calorosa receção, permanente disponibilidade e partilha de conhecimentos.

A todos os docentes e funcionários do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP pela excelência de todos os ensinamentos prestados que tanto me fizeram crescer como pessoa e profissional.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Minas da FEUP pela carinhosa receção, gentileza e ajuda prestada em todas as fases deste trabalho.

Ao CERENA pela disponibilização das suas instalações e equipamentos e por todo o apoio concedido durante a concretização deste trabalho.

À FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo financiamento do trabalho através do projeto PTDC/AAG-TEC/4403/2012.

À CIMPOR de Souselas pelas facilidades concedidas na obtenção de amostras do solo estudado.

À minha maravilhosa família: avós, pais, irmã e sobrinhos...por tudo. Por acreditarem em mim e me darem confiança para acreditar em mim mesma, e por todos os sacrifícios que me trouxeram até este ponto da minha vida.

Aos meus melhores amigos Francisco, Filipe e Fábio pela amizade incondicional e por, ao longo de todos estes anos, me ajudarem constantemente a melhorar e crescer como pessoa.

Por fim, e não menos importante, ao David, o meu maior apoio, ponto de equilíbrio, ouvinte atento de inquietações e sucessos, pela confiança, carinho e valorização sempre tão entusiasta das minhas capacidades e do meu trabalho.

Palavras-chave

Adsorção, Contaminação, Benzeno, Biodiesel, Isotérmicas

Resumo

O solo é um recurso multifuncional e vital para a humanidade, apresentando funções ecológicas, técnico-industriais, socioeconómicas e culturais, estabelecendo um vasto capital natural insubstituível. Face à sua taxa de degradação potencialmente rápida que, devido ao crescente desenvolvimento económico e incremento da população mundial, tem vindo a aumentar nas últimas décadas, o solo é, atualmente, um recurso finito e limitado.

Devido a esta problemática, o presente documento visa abordar a progressiva preocupação sobre as questões geoambientais e toda a investigação que as envolvem, avaliando o modo como os contaminantes se dispersam pelo solo nas diferentes fases do mesmo (fases sólida, líquida e gasosa).

A parte experimental centrou-se na análise da adsorção do benzeno, a partir da determinação das isotérmicas de adsorção. Para tal, foram previamente preparados reatores com calcário, sendo alguns deles previamente contaminados com um biocombustível, biodiesel, a uma concentração constante. Este processo foi monitorizado com base na evolução temporal da concentração na fase gasosa, através da cromatografia gasosa.

De entre os objetivos, procurou-se analisar a distribuição dos contaminantes pelas fases constituintes do solo, ajustar os dados experimentais obtidos os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Polinomial, e verificar e discutir as soluções mais adequadas.

Keywords

Adsorption, Contamination, Benzene, Biodiesel, Isotherms

Abstract

The soil is a multifunctional and vital resource for humanity, with ecological, technical, industrial, social-economic and cultural functions, establishing a vast irreplaceable natural capital. Given its potentially fast degradation rate that, due to the increasing economic development and world population growth, has been increasing in recent decades, the soil is currently a finite and limited resource.

Due to this problem, this paper aims to address the progressive concern about the geo-environmental issues and all the research that involves the evaluation on how contaminants are dispersed through the soil on its different phases (solid, liquid and gas phases).

The experimental part focused on the analysis of the benzene adsorption from the determination of adsorption isotherms. To this end, reactors with limestone were previously prepared, and some of them were previously contaminated with a biofuel, biodiesel, at a constant concentration. This process was monitored based on the time evolution of the concentration in the gas phase of the soil by gas chromatography.

Among the goals, it was aimed to analyze the distribution of contaminants by the constituent phases of the soil, fit the experimental data to the mathematical models of Langmuir, Freundlich and polynomial, and verify and discuss the most appropriate solutions.

Índice de Texto

1. INTRODUÇÃO	3
1.1 OBJETIVOS	4
1.2 BREVE CARACTERIZAÇÃO DA GEOLOGIA E SOLOS DE PORTUGAL	5
1.3 O SOLO	10
1.3.1 Fase Sólida	12
1.3.1.1 Minerais de argila	14
1.3.2 Fase líquida	16
1.3.3 Fase Gasosa	17
1.4 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS	18
1.4.1 Panorama Europeu e de Portugal.....	19
1.4.2 Processos de distribuição dos contaminantes nas diferentes fases dos solos	23
1.4.2.1 Partição na fase gasosa e líquida	24
1.4.2.2 Partição na fase sólida – sorção.....	26
1.4.3 Modelos Matemáticos associados à distribuição de contaminantes	28
1.4.3.1 Isotérmicas de adsorção	28
1.4.3.2 Métodos de Análise de Isotérmicas de Adsorção	29
2. DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA SIMULAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS	35
2.1. MATERIAIS	35
2.1.1. Contaminantes	35
2.1.2 Solo	38
2.1.3 Materiais Utilizados	40
2.2 MÉTODOS	41
2.2.1 Quantificação dos contaminantes na fase gasosa	41
2.2.2 Configuração do estudo.....	42
2.2.3 Preparação do Solo.....	43
2.2.4 Preparação dos reatores para ensaio	45
2.2.5 Ensaios de Sorção	46
3. RESULTADOS	51
3.1 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E GEOTÉCNICA DO SOLO: SÍNTESE	51
3.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO GC - FID	54

3.3	DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES.....	55
3.3.1	Evolução da concentração de benzeno nas diferentes fases	56
3.3.2	Evolução da massa de benzeno nas diferentes fases	60
3.3.3	Análise Global	63
3.4	ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	64
3.4.1	Estudo da influência do teor em água	64
3.4.2	Estudo da influência da quantidade de caulinite	65
3.4.3	Estudo da influência da presença de biodiesel.....	66
3.4.4	Análise Global	68
3.4.5	Ajustes aos modelos matemáticos	68
4.	CONCLUSÕES.....	79
4.1	PERSPETIVAS FUTURAS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	ANEXOS	89

Índice de Figuras

Figura 1 - Unidades morfoestruturais da Península Ibérica. (Dias et al. 2006)	5
Figura 2- Mapa litológico de Portugal segundo o Atlas do Ambiente (Ferreira 2000)	7
Figura 3- Esquema Tectónico-Estratigráfico (Ferreira 2000)	8
Figura 4 - Carta de solos de Portugal de acordo com o Atlas do Ambiente Digital (Ferreira 2000)	9
Figura 5 - Modelo Esquemático da camada estrutural da argila (a) Caulinite (b) Montmorilonite (Senanayake, Das et al. 2015)	16
Figura 6 - Principais ocupações do solo na Europa (adaptado de (AEA 2015))	20
Figura 7 - Principais atividades geradoras de contaminação na Europa (EEA 2009)	21
Figura 8 - Tipos de contaminantes mais comuns encontrados na Europa (EEA 2011)	21
Figura 9 - Distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases do solo. adaptado de (Carvalho 2014)	24
Figura 10 - Capacidade de cobertura das superfícies minerais em função do teor em água (Carvalho 2014)	27
Figura 11 - Isotérmicas de adsorção física segundo IUPAC (Ryu, Zheng et al. 1999)	28
Figura 12 - Locais de colheita das amostras. (Google Maps)	39
Figura 13 - Amostra de Calcário fornecida.	39
Figura 14 - Cromatógrafo GC -2010	41
Figura 15 - Moinho de Rolos	43
Figura 16 - Moinho de Martelos.	43
Figura 17 - Granulometrias obtidas	44
Figura 18 – Frascos de ensaio a repousar na camara termostática.	46
Figura 19 - Visão macroscópica da amostra de calcário e caulinite utilizadas.	51
Figura 20 - Curvas Granulométricas do solo Calcário e Caulinite.	52
Figura 21 - Curvas granulométricas dos solos CL0, CL1 e CL2.	54
Figura 22- Reta de Calibração	55
Figura 23- Isotérmicas CL0_5Bz e CL0_10Bz e CL0_5BzBd e CL0_10BzBd	65
Figura 24- Isotérmicas CL1Bz, CL2Bz e CL0_10Bz, CL1BzBd, CL2BzBd e CL0_10BzBd	66
Figura 25 - Ensaio realizados com e sem a presença de biodiesel	67
Figura 26 - Parâmetros do modelo de Freundlich	73
Figura 27 - Parâmetros do modelo de Langmuir	73
Figura 28 - Parâmetros do modelo Polinomial.	74
Figura 29 - Coeficientes de determinação	74

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Influência dos fatores variáveis do tipo de solo (adaptado de Jorge, 2003)	11
Tabela 2 – Valores máximos e mínimos do índice de vazios, porosidade, e correspondentes valores do peso volumico de alguns solos granulares. Adaptado de (Matos Fernandes 2006)	13
Tabela 3 – Tabela-resumo das principais características dos principais grupos de argila (adaptado de Sampaio, 2006).....	15
Tabela 4- Composição da atmosfera do solo nas camadas superficiais (Costa, Azevedo et al. 2004)	17
Tabela 5 – Propriedades do Benzeno (Carvalho 2014).....	36
Tabela 6 - Consequências da exposição ao benzeno na saúde humana e animal. Adaptado de (Carvalho 2014)	37
Tabela 7 - Propriedades do Biodiesel (Biofuelsystems 2015).....	38
Tabela 8 – Locais e métodos de colheita de amostras (Carvalho 2014).....	39
Tabela 9 - Materiais e equipamentos utilizados no decurso do trabalho.	40
Tabela 10 – Composição dos frascos utilizados para o estudo;	42
Tabela 11 - Lotes e percentagem de cada lote.	44
Tabela 12 - Constituição de cada reator.....	45
Tabela 13 – Cronologia dos estágios de Contaminação;	47
Tabela 14 - Síntese das características geotécnicas do calcário (Carvalho 2014).	52
Tabela 15 - Síntese das características físicas do solo (Carvalho 2014)	53
Tabela 16 – Patamares de Calibração.	54
Tabela 17 – Evolução da concentração de benzeno nas diferentes fases do solo	57
Tabela 18 – Evolução da massa de benzeno nas diferentes fases do solo	60
Tabela 19- Ajustes de modelos matemáticos aos dados experimentais.....	69
Tabela 20 - Modelo de Freundlich.....	71
Tabela 21 - Modelo de Langmuir.....	72
Tabela 22 - Modelo Polinomial.....	72

Índice de Anexos

Anexo I – Compilação de dados obtidos por cromatografia gasosa

Anexo II – Cálculo de massas e concentrações nas diferentes fases do solo

Anexo III – Cálculo dos diferentes parâmetros para os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Polinomial

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Por força do desenvolvimento populacional que tem vindo a intensificar-se ao longo das últimas décadas, constata-se uma forte tendência para a modernização e crescimento metropolitano. O contínuo progresso industrial e tecnológico acabou por gerar mudanças nos padrões de consumo e conseqüente alteração ao nível do estilo de vida. Com a crescente consciencialização destas circunstâncias, que têm vindo a intensificar inúmeras deteriorações em diversos ecossistemas e que ameaçam a saúde humana e ambiental, a aplicação de diversas regras e regulamentos relativos à emissão de contaminantes tem sido promulgada por diversas entidades reguladoras (Foo & Hameed 2010).

Com esta tendência, a deterioração causada por petróleo e os seus derivados tem sido um dos principais problemas de contaminação do solo e das águas subterrâneas. A principal preocupação da existência de solos contaminados com estes compostos deve-se, principalmente, à presença de substâncias voláteis altamente nocivas para a saúde humana e ambiental e à permanência das frações menos voláteis na matriz sólida e a sua propagação às águas subterrâneas.

O petróleo é uma agregação complexa de diversos compostos, representando os hidrocarbonetos a fração dominante. Como tal, está instituído, em termos de regulamentação, que a monitorização deve incidir sobre os quatro compostos mais perigosos da mistura: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (Jorge 2003). Estes compostos, também conhecidos como BTEX, são definidos como hidrocarbonetos monoaromáticos e são os constituintes mais solúveis na fração da gasolina, sendo o benzeno, reconhecidamente, o composto mais tóxico e, por isso, pode ser considerado como o agente mais preocupante em termos ambientais.

Devido a essa complexidade, normalmente, o tratamento de áreas contaminadas por este composto é bastante difícil e problemático, tornando a recuperação das mesmas uma missão imperativa, com vista a minimizar repercussões futuras.

Como alternativa ao petróleo, tem sido cada vez mais explorada a utilização de biocombustíveis, por serem uma fonte de energia renovável e consideravelmente menos poluente.

Toda esta problemática tem promovido na comunidade científica um intenso progresso na investigação e desenvolvimento de uma ampla variedade de tecnologias de tratamento. De entre vários, destaca-se o processo de adsorção, como sendo o mais eficaz, amplamente utilizado e a mais promissora abordagem. (Foo & Hammed 2010)

1.1 Objetivos

Uma das maiores preocupações em termos de contaminação dos solos e aquíferos em Portugal está relacionada com a temática dos combustíveis. Devido à multidisciplinariedade aplicada ao tema, é essencial a instrução em todas as áreas por ele abrangidas.

Com a elaboração deste estudo pretendeu-se contribuir para uma melhor compreensão da fenomenologia envolvida na distribuição do benzeno pelas diferentes fases do solo contaminado com este composto.

A avaliação da influência da presença de minerais de argila na capacidade de sorção de benzeno em solo calcário foi realizada em solos com diferentes conteúdos em caulinite, com variação do teor em água e das condições iniciais de contaminação através da adição prévia de biodiesel em algumas situações.

Para alcançar os objetivos pretendidos foi estabelecido um programa de trabalhos, do qual se destacam as seguintes tarefas:

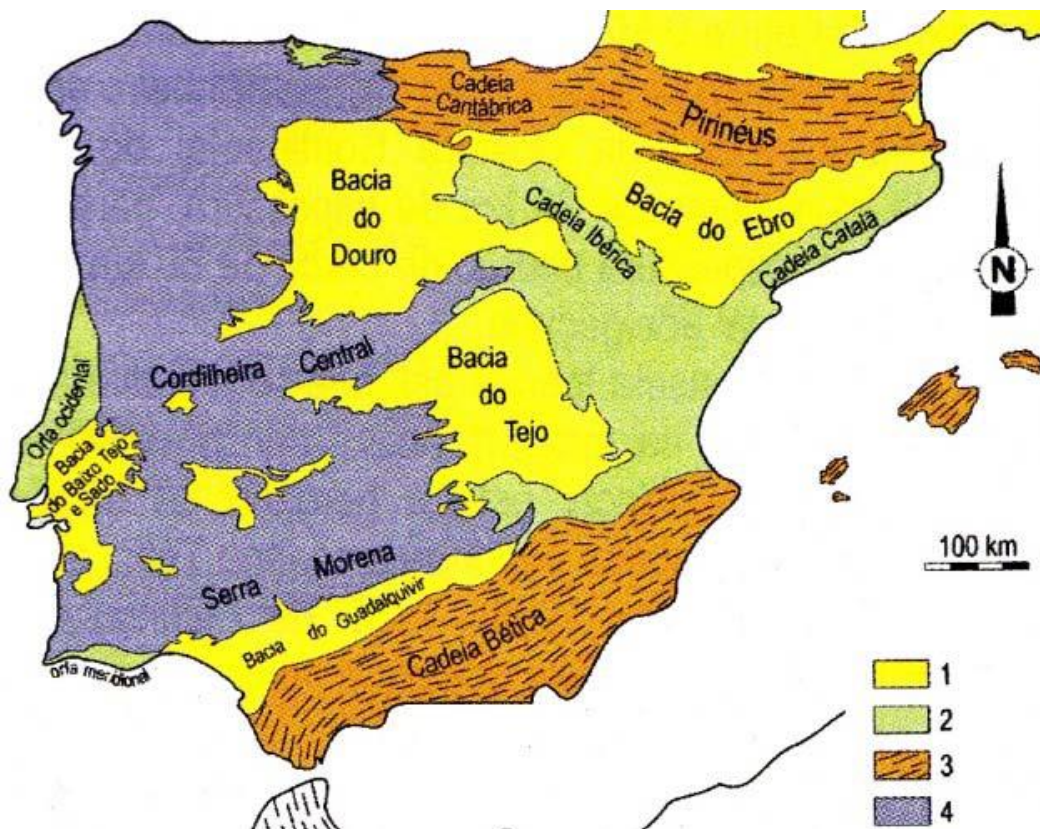
- 1) Amostragem e preparação de solos;
- 2) Preparação dos materiais para ensaio;
- 3) Indução de diferentes níveis de contaminação nos frascos e determinação da concentração de benzeno, no equilíbrio, na fase gasosa, para cada nível de contaminação;
- 4) Análise dos resultados obtidos com o intuito de:
 - a) Determinar a sorção de benzeno em solo calcário com diferentes teores de caulinite;
 - b) Determinar a sorção de benzeno em solos com diferentes teores em água;
 - c) Determinar a sorção de benzeno no calcário em solos não contaminados e em solos previamente contaminados com biodiesel;
 - d) Estudar a partição de benzeno entre as três fases do solo (sólida, líquida e gasosa);
 - e) Realizar tratamento e análise dos dados obtidos experimentalmente;
 - f) Determinar as isotérmicas de sorção do benzeno nas situações estudadas;
 - g) Avaliar a influência da presença de caulinite, água e biodiesel na sorção de benzeno no solo;
 - h) Realizar o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e polinomial aos valores experimentais, bem como de interpretação de resultados.

1.2 Breve caracterização da Geologia e Solos de Portugal

Portugal Continental localiza-se na extremidade SW da Península Ibérica, fazendo fronteira a Norte e Este com Espanha, e encontrando-se limitado pelo Oceano Atlântico a Oeste e a Sul. Esta ocorrência geográfica é dominada por uma mistura de influências Atlântica e Mediterrânea, com a primeira a dominar a zona Norte e a segunda a zona Sul, traduzindo-se no clima, flora e fauna (Ribeiro et al. 1979).

O fragmento rochoso fundamental da Península Ibérica denomina-se Maciço Hespérico e ocupa as partes Oeste e Central desta. O Maciço Hespérico é atravessado pela Cordilheira Central, que se alonga pelas direções ENE-WSW, sendo predominantemente constituído por formações paleozoicas e precâmbrias, dominando batólitos graníticos, xistos e quartzitos. A Cordilheira Central divide o Maciço Hespérico em dois blocos: a Meseta Norte, drenada pela bacia do rio Douro, e a Meseta Sul, drenada pelos rios Tejo, Guadiana e Sado (Ribeiro et al. 1979).

Na Figura 1 é apresentado um esquema das unidades morfoestruturais da Península Ibérica.



1 – Bacias cenozóicas; 2 – Bacias mesocenozóicas moderadamente deformadas;
3 – Cadeias Alpinas; 4 – Soco Hercínico

Figura 1 - Unidades morfoestruturais da Península Ibérica. (Dias et al. 2006)

Como se pode observar na figura 1, Portugal Continental pode ser dividido em duas grandes unidades geoestruturais:

- a) As formações do Maciço Hespérico, que ocupam cerca de $\frac{3}{4}$ do território nacional; e
- b) Terrenos mais recentes, mesozóicos e pós-mesozóicos – a Orla pós-paleozoica.

O Maciço Hespérico é composto por formações muito antigas, anteriores ao mesozoico, pontualmente cobertas por retalhos de formações continentais terciárias e quaternárias (Ferreira 2000). Do ponto de vista litológico o Maciço Hespérico é fundamentalmente constituído por rochas metamórficas e magmáticas intrusivas.

A Orla pós-paleozoica encontra-se essencialmente nas Orlas Ocidental e Meridional e nas Bacias do Baixo Tejo e Sado (figura 1). Do ponto de vista litológico é maioritariamente constituída por rochas sedimentares carbonatadas (calcários) e por rochas sedimentares detríticas (areias e arenitos) (Ferreira 2000).

A análise tectono-estratigráfica do maciço Hespérico permite diferenciar as suas principais unidades geoestruturais, somando algumas formações de variadas origens e de diferentes acidentes geológicos da Era Paleozóica, em consequência de processos tectónicos convergentes. A distribuição espacial das unidades tectónico-estratigráficas pode ser explicada se considerarmos a subdivisão zonal do Maciço Hespérico, com os principais sistemas de falhas a tomar a direção NNE – SSW (Ferreira 2000).

Na Figura 2 e 3 são apresentadas versões simplificadas dos esquemas litológicos e tectono-estratigráficos de Portugal continental, respetivamente.

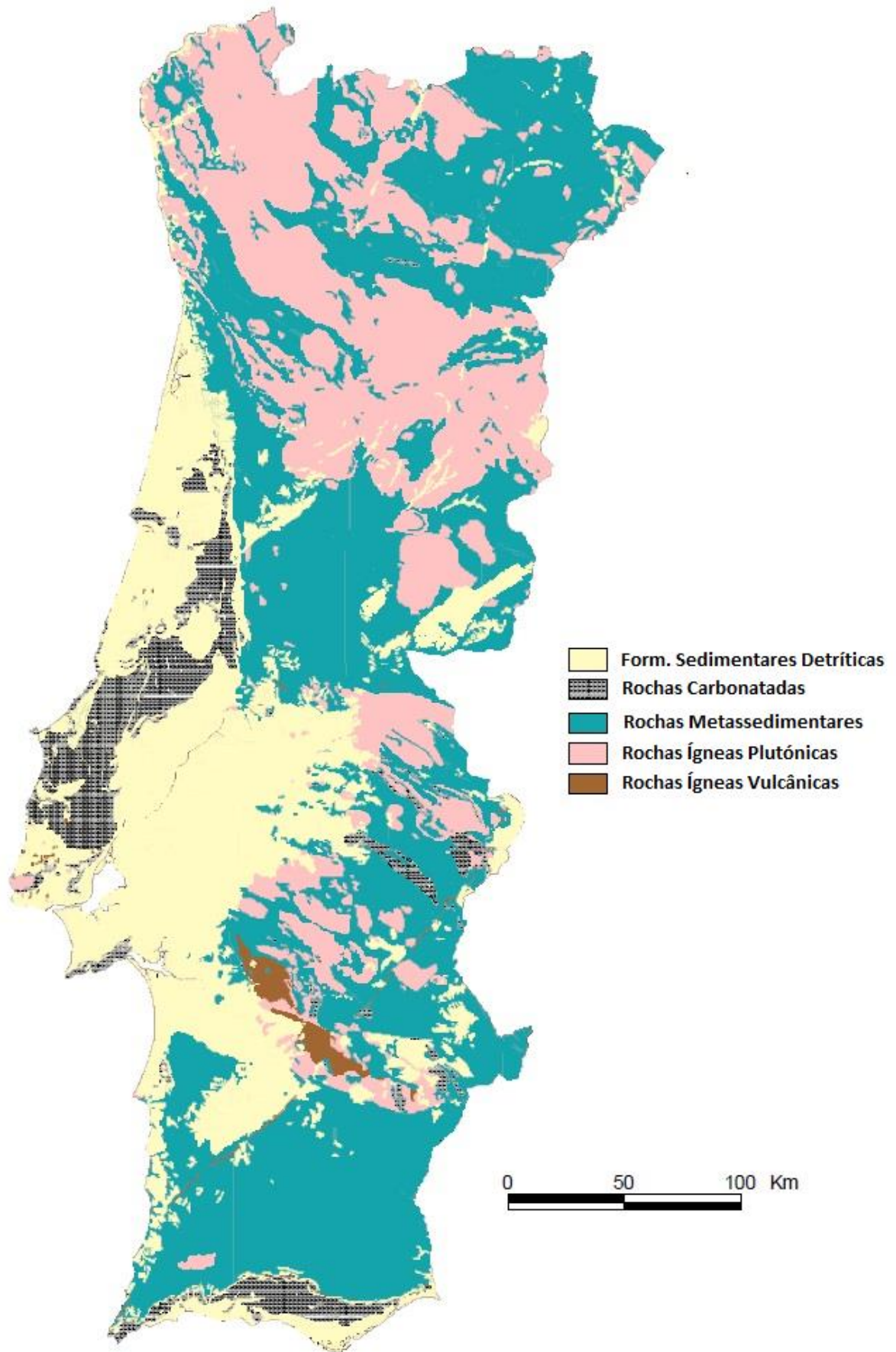


Figura 2- Mapa litológico de Portugal segundo o Atlas do Ambiente (Ferreira 2000)

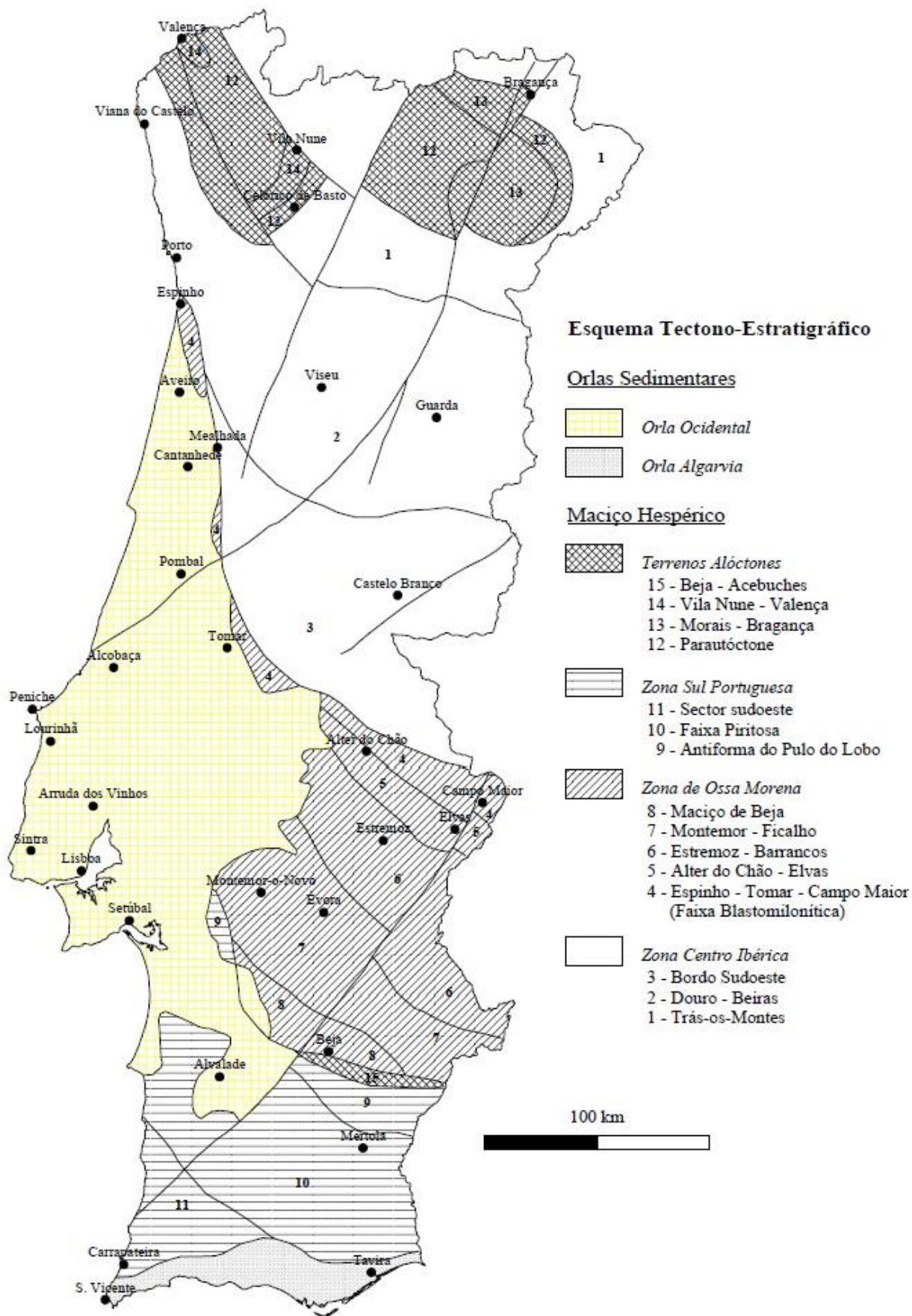


Figura 3- Esquema Tectono-Estratigráfico (Ferreira 2000)

A tipologia geológica da rocha-mãe é um fator significativo no tipo de solo formado. Em Portugal, os solos residuais surgem dispersos por todo o país, sobrejacentes à rocha mãe que os originou, e os solos sedimentares ocorrem fundamentalmente sob a forma de depósitos fluviais, lacustres ou marinhos (Carvalho 2014). Analisando a Figura 4, observa-se que, em Portugal, predominam os cambissolos, litossolos, os podzóis e os luvisolos.

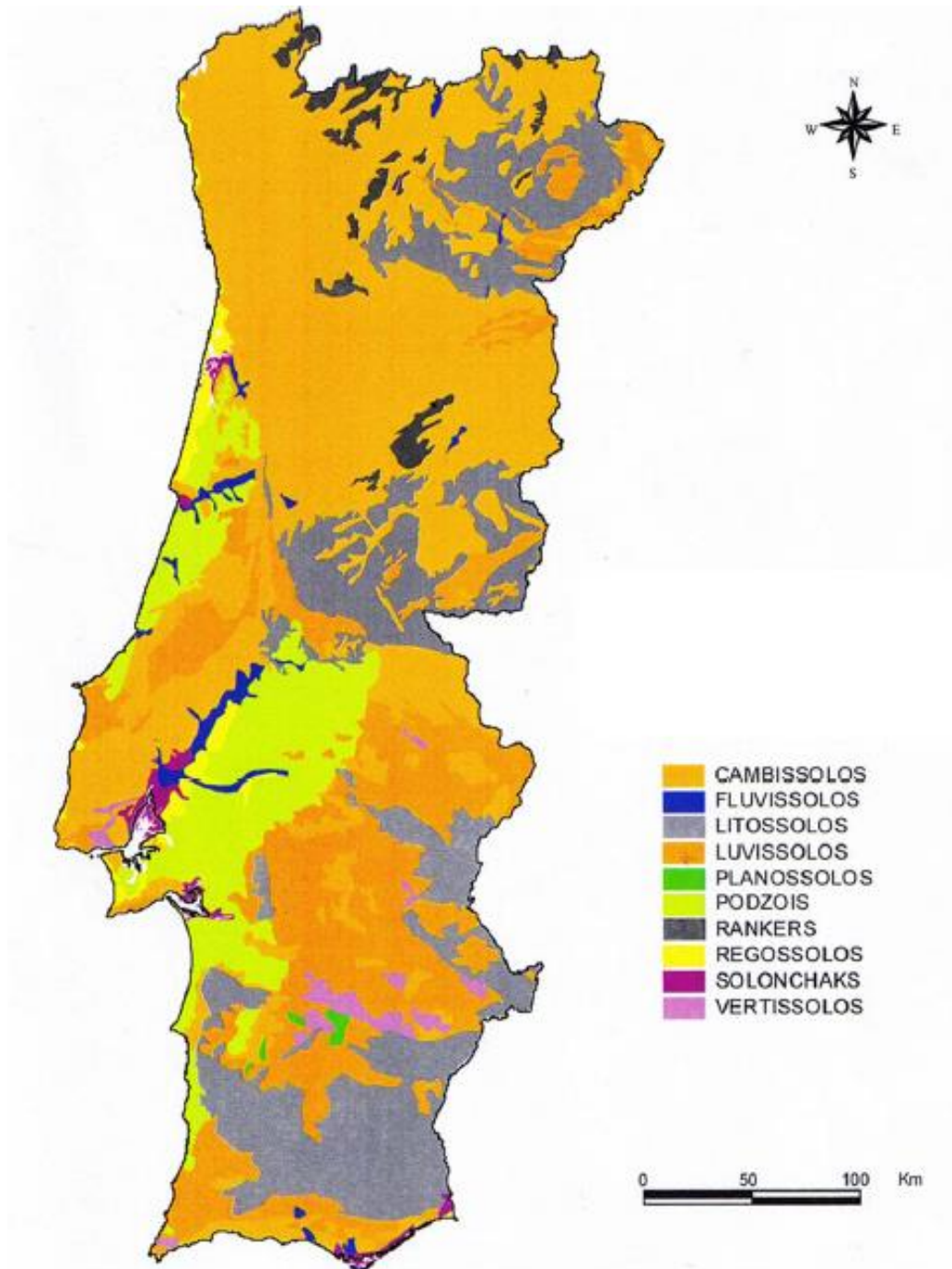


Figura 4 - Carta de solos de Portugal de acordo com o Atlas do Ambiente Digital (Ferreira 2000)

Os cambissolos são solos jovens que ocorrem em zonas de relevo acentuado sobre rocha mãe granítica ou calcária, pouco a moderadamente alterada. Os litossolos estão, habitualmente, associados à rocha-mãe xistosa. Os podzóis prevalecem em formações detríticas arenosas, enquanto os luvisolos são característicos de regiões graníticas planas (Carvalho 2014).

1.3 O solo

Existem diversas definições para o termo “Solo”, proferida por diferentes autores. Segundo a Soil Science Society of America, o solo é o material não consolidado, mineral ou orgânico, existente à superfície da terra e que serve de meio natural para o crescimento das plantas (SSSA 2008) . Já segundo a norma ISO 11074-I, é a camada superficial da crosta terrestre, constituída por partículas minerais, matéria orgânica, água, ar e organismos vivos (ISO 1996).

As diversas definições de solo variam de acordo com a área de estudo e com os objetivos de aplicação do mesmo. Independentemente da definição atribuída, é irrefutável afirmar que o solo é um corpo de material natural e dinâmico da crosta terrestre, que resulta da ação conjugada da atividade geológica e biológica, desempenhando inúmeras funções, constituindo a base de sobrevivência do Homem.

O solo tem vindo a padecer de um desmedido uso, promovendo a sua deterioração e incapacidade de corresponder às solicitações exigidas à atividade humana. Esta inadequada utilização traz preocupações e consequências muito alarmantes por este ser um recurso de renovação de extrema lentidão, sendo que, à escala de tempo humana, os solos são considerados recursos finitos, limitados e não renováveis; Segundo Mateus, 2008, a formação de uma camada de solo de 30 cm leva 1000 a 10000 anos a estar completa (Carvalho 2014)

Os solos são de natureza muito complexa e variada, e são dependentes de cinco fatores fundamentais apresentados na tabela 1. Através da atuação deste conjunto de processos químicos, físicos e biológicos, e sua respetiva intensidade, formam-se solos com características muito distintas.

Tabela 1 - Influência dos fatores variáveis do tipo de solo (adaptado de Jorge, 2003)

Fator	Influência
Rocha mãe	Define o tipo de solo que se forma como efeito da meteorização e modificação química dos minerais que a compõem.
Topografia	<p>Menor relevo: os solos desenvolvem perfis de maior espessura, devido ao compromisso entre a ausência de arraste de partículas e a menor velocidade de percolação da água, permitindo que as reações de alteração ocorram sem que os processos parem: alteração mais rápida e mais intensa;</p> <p>Maior relevo: predominam os processos de erosão, com transporte do material desagregado, acumulando-se quando as condições o permitirem.</p>
Clima	Influência a deteriorização da rocha e a formação do solo pelas condições atmosféricas, precipitação e todos os processos físico-químicos associados.
Tipo de flora e organismos	Interfere diretamente com a formação de matéria orgânica.
Escala de tempo	Fator que influencia todos os anteriores.

Os solos apresentam uma natureza que pode ser dividida em três principais fases:

- Fase Sólida: Constituída por partículas minerais e matéria orgânica;
- Fase Líquida: Normalmente constituída por água;
- Fase Gasosa: Constituída por ar.

As principais frações constituintes do solo podem ser divididas em quatro categorias principais: matéria mineral, a matéria orgânica, água e ar. Uma amostra típica de solo mineral compreende cerca de 45% de matéria mineral, 25% de água, 25% de ar e 5% de matéria orgânica. Geralmente, os poros apresentam uma distribuição de 25% para armazenamento de água e 25% para vazios – contudo, estas proporções podem variar (Jones 2010). Com o aumento da profundidade, a fração representativa da matéria mineral aumenta significativamente, diminuindo as restantes frações.

A matéria mineral compreende as partículas das frações grosseiras, semi-finas e finas de solo, sendo que estes podem ser herdados do material originário, mantendo-se praticamente inalterados na sua composição (minerais primários), e pelos minerais formados resultantes da meteorização (minerais secundários). Os minerais possuem dimensões variadas, sendo classificados em função do seu tamanho (Sampaio 2006). O arranjo destes componentes define a percentagem de vazios, também designados por poros ou espaços intersticiais.

O índice de vazios é um componente muito importante, pois é nos vazios que circulam a água, ar e/ou outras substâncias, e que se desenvolve toda a atividade microbiológica. Este índice representa a relação entre o volume de vazios (V_v) e o volume de partículas sólidas (V_s), tendo como finalidade indicar a variação volumétrica da amostra de solo ao longo do tempo. Os vazios podem ser divididos em categorias e acordo com as suas dimensões; os de diâmetro inferior a 30-50 μm - microporos, e os de dimensão superior a 50-100 μm – macroporos. Esta variação de diâmetro é extremamente importante, já que a existência de constrições afeta o movimento dos fluídos no meio, influenciando também a circulação de ar (Jorge 2003).

Das três fases do solo - fase sólida, líquida e gasosa – pode considerar-se que as duas últimas são complementares. A presença máxima de uma implica a ausência da outra, ou seja, sempre que a porção do espaço poroso não seja ocupada pela fase líquida, esta será complementada pela fase gasosa. Portanto, a fase líquida pode estar presente nos poros do solo de forma completa ou parcial. No primeiro caso, o solo é dito saturado e, no segundo, não saturado (Prevedello 1996).

Quando um solo se encontra saturado, e de acordo com as características de permeabilidade e transmissividade, os solos podem ser classificados como aquíferos, aquíferos e aquíclodos. Se este não se encontrar saturado, a água adsorvida envolve as partículas de solo, a água capilar é retida nos poros mais pequenos, e a água livre circula por gravidade. (Jorge 2003)

No que respeita ao movimento dos contaminantes, o estudo do comportamento em meio poroso é extremamente complexo, dada a geometria intrincada dos poros pelos quais o fluído circula. A presença de água nos poros também exerce grande influência neste processo.

1.3.1 Fase Sólida

Como mencionado anteriormente, a matéria mineral sólida pode incluir, em distintas frações, fragmentos de rocha, minerais primários e secundários.

Granulometricamente, os constituintes dos solos classificam-se em blocos ou calhaus (> 60 mm), seixos ou cascalhos (2 a 60 mm), areia (0,06 a 2 mm), siltes (0,002 a 0,06 mm) e argilas (< 0,002 mm). Os minerais primários tendem a dominar a fração grosseira, enquanto os minerais secundários encontram-se, normalmente, nos materiais mais finos.

As partículas de maior dimensão são habitualmente compostas por minerais resistentes, predominantemente alumino-silicatos. Já as partículas de menor dimensão, as argilas, são a integrante mais ativa do sistema devido às suas características dimensionais, à sua forma e

composição mineralógica. Estas partículas são, maioritariamente alumino-silicatos hidratados, contendo magnésio e/ou ferro e apresentam-se na natureza com forma laminar, possuindo superfície específica muito elevada. Os minerais de argila mais frequentes nos solos são dos grupos da caulinite, da ilite e da montmorilonite (Carvalho 2014).

Os minerais mais abundantes no solo são o quartzo e os feldspatos, sendo o grau de alteração do solo definido por estes, pois apresentam resistências à alteração muito próprias, decompondo-se uns mais facilmente que outros. Entre os minerais mais resistentes estão o quartzo, o rútilo, o zircão e a turmalina, sendo que de entre os facilmente alteráveis encontram-se a olivina, a augite, os feldspatos potássicos, a hornblenda e as plagioclases cálcicas (Jorge 2003).

No estudo físico de um solo os aspetos mais relevantes são a estrutura mineralógica e a textura. A textura de um solo é o aspeto (microscópico e macroscópico) resultante do grau de cristalinidade e da disposição, forma e dimensões relativas dos minerais que o constituem. Já a estrutura, é a disposição espacial relativa desses materiais, em condições naturais. Esta distribuição define as características de maior importância para diversos tipos de estudo tais como a porosidade, compactidade e a permeabilidade. A tabela 2 apresenta alguns valores, mínimos e máximos, do índice de vazios, porosidade e peso volúmico seco espectáveis em alguns solos.

Tabela 2 – Valores máximos e mínimos do índice de vazios, porosidade, e correspondentes valores do peso volúmico de alguns solos granulares. Adaptado de (Matos Fernandes 2006)

Materiais granulares	Índice de Vazios		Porosidade (%)		Peso volúmico seco ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$)	
	$e_{\text{máx}}$	e_{min}	$n_{\text{máx}}$	n_{min}	γ_{dmin}	$\gamma_{\text{dmáx}}$
Esferas de igual diâmetro	0,91	0,35	48	26	13,6	19,3
Areia Uniforme	1,00	0,40	50	29	13,0	18,6
Silte Uniforme e inorgânico	1,10	0,40	52	29	12,4	18,6
Areia Siltosa	0,90	0,30	47	23	13,7	20,0
Areia (mistura de fina e grossa)	0,95	0,20	49	17	13,3	21,7
Areia com mica	1,20	0,40	55	29	11,8	18,6
Areia, silte e seixo misturado	0,85	0,14	46	12	14,1	22,9

A fração arenosa apresenta fraco poder de retenção de água ou outras substâncias dissolvidas, sendo muito permeável, não plástica e incoerente quando seca. O silte, com dimensões compreendidas entre a areia e a argila, pode ser considerado uma transição gradual entre as duas

segmentações. Este material apresenta uma capacidade de retenção considerável, possuindo permeabilidade relativamente baixa (Jorge 2003).

A fração argilosa, frequentemente constituída por minerais de argila, desempenha funções de elevado alcance e interesse, devido à forte capacidade de adsorção, o elevado poder de retenção e a acentuada plasticidade e adesividade. A fração argilosa desempenha um papel essencial na agregação da matéria mineral, formando também ligações com as substâncias orgânicas. As propriedades físico-químicas variam largamente consoante os minerais de argila predominantes no solo. É de salientar também que esta fração apresenta um comportamento idêntico com as partículas de matéria orgânica (Jorge 2003).

Ao analisar o supramencionado, conclui-se que a argila apresenta grande influência nas propriedades físicas e químicas do solo. Devido à sua importância para o estudo realizado, irá ser apresentada uma breve análise a esta fração.

1.3.1.1 Minerais de argila

Os minerais de argila são silicatos hidratados de alumínio ou magnésio pertencentes ao grupo dos filossilicatos e constituem partículas de diâmetro $<0,002$ mm. As partículas de minerais de argila podem ser cristalinas ou amorfas, lamelares ou fibrosas, apresentando-se com formas e dimensões variadas.

Dos quatro principais grupos de minerais de argila, destacam-se pela predominância e aplicações práticas os seguintes:

- **Candites:** têm como mineral mais importante a caulinite. A caulinite é um dos minerais de argila mais frequentes que se forma, principalmente por alteração hidrotermal ou por meteorização de feldspatos, feldspatoides e de outros silicatos. Estão normalmente associados à alteração de rochas ácidas (Deer, Howie et al. 2000).
- **Ilites:** minerais de argila estruturalmente relacionados com as micas. São os minerais de argila predominantes nos xistos argilosos, nos argilitos e, por vezes, nos calcários. Formam-se por meteorização de silicatos, principalmente feldspatos, ou ainda por alteração de outros minerais argilosos (Deer, Howie et al. 2000).
- **Esmectites:** têm como mineral mais importante a montmorilonite. As esmectites são abundantes em solos e em xistos argilosos que resultaram da meteorização de rochas

eruptivas efusivas e rochas básicas. Os minerais deste grupo são expansivos, tendo capacidade para adsorver líquidos entre os estratos da sua estrutura apresentando também elevada capacidade de troca catiónica. A montmorilonite e a beidelite são os principais constituintes dos jazigos de argilas bentoníticas (Deer, Howie et al. 2000).

Nos minerais de argila, os cristais resultam do empilhamento das unidades estruturais. As argilas silicatadas são classificadas em grupos de acordo com esses diferentes arranjos, que podem ser camadas octaédricas (Al, O e grupo hidroxico) ou camadas tetraédricas (Si e O) ligadas entre si por oxigénios partilhados, formando uma malha cristalina apertada (Jorge 2003). Estas estruturas de camadas ligam-se e conjugam-se de diversas formas, formando os diferentes minerais. Com isto, é possível afirmar que esta particularidade afeta fortemente certas propriedades da argila incluindo o peso específico, a capacidade de troca iónica e a tendência do aumento de volume na presença de água.

A tabela 3 apresenta as características resumidas dos grupos mencionados anteriormente.

Tabela 3 – Tabela-resumo das principais características dos principais grupos de argila (adaptado de Sampaio, 2006)

Propriedade	Montmorilonite (esmectite)	Ilite	Caulinite (candite)
Tipo de estrutura Camadas tetraédricas e octaédricas	2:1	2:1	1:1
Expansibilidade	Sim	Não	Não
Área de superfície específica (m ² .g ⁻¹)	700-800	65-120	7-30
Área da Superfície externa	Alta	Média	Baixa
Área da Superfície interna	Muito Alta	Média	Nenhuma
Capacidade de inchar	Alta	Média	Baixa
Capacidade de troca iónica (meq/100g)	80-150	10-40	3-15

Ao analisar a tabela 3 conclui-se que as diferenças do comportamento dos grupos de minerais de argila dependem fortemente das suas estruturas. Na figura 5 são apresentados, como forma de exemplo, os principais arranjos estruturais da Caulinite e da Montmorilonite.

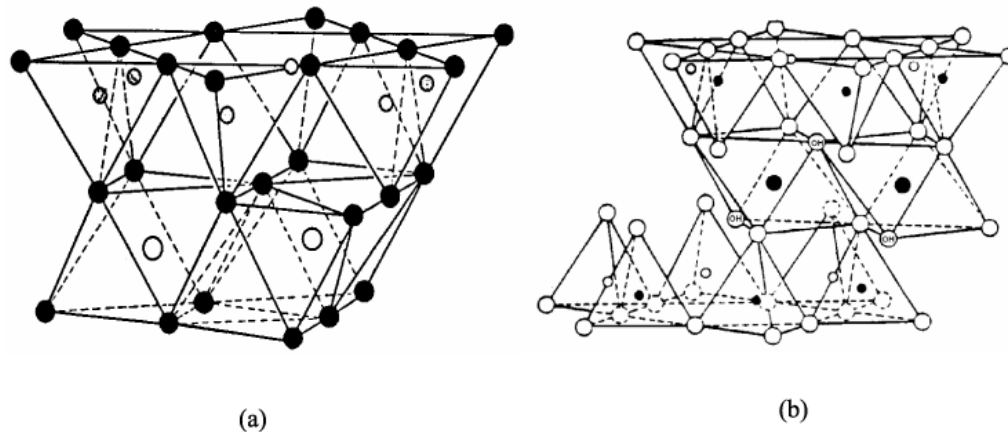


Figura 5 - Modelo Esquemático da camada estrutural da argila (a) Caulinite (b) Montmorilonite (Senanayake, Das et al. 2015)

1.3.2 Fase líquida

A fração líquida do solo pode ser considerada, geralmente, uma solução aquosa de sais minerais e substâncias orgânicas. Esta solução atravessa a superfície do solo, distribuindo-se por ele.

A água do solo pode ser classificada segundo três tipos principais: água capilar, água gravítica e água higroscópica. A água gravitacional preenche os poros de maior dimensão ficando retida levemente pelas partículas, sendo removida pela força da gravidade. A água higroscópica é retida por adsorção às partículas minerais do solo, movimentando-se somente sob a forma de vapor de água. Já a água capilar é sujeita a fenômenos de capilaridade no seio do solo, constituindo películas contínuas em torno das partículas de solo, da água higroscópica e nos microporos. Devido à atração das moléculas de água, poderá haver retenção temporária de água nos espaços intersticiais entre as partículas. Porém, as películas de água adsorvidas podem sofrer um espessamento notável, preenchendo os microporos, e revestindo os espaços intersticiais de maiores dimensões (macroporos), criando aros em redor dos pontos de contacto das partículas do solo (Jorge 2003).

Nos solos, além da movimentação da água no estado líquido, podem verificar-se deslocações de água no estado de vapor. O vapor de água contido no solo, por variação das condições de temperatura e pressão, é suscetível de condensar. A condensação determina a elevação do teor de água no solo, em níveis relativamente secos, tendo elevada importância em muitos casos práticos (Jorge 2003).

1.3.3 Fase Gasosa

A fase gasosa, também chamada de ar do solo ou atmosfera do solo, não é homogênea. A atmosfera do solo é constituída, principalmente, por oxigénio, azoto, vapor de água e dióxido de carbono, com traços de outros gases, podendo esta variar em composição e concentração. Estas características dependem da presença de matéria orgânica, da atividade microbiana, da presença e concentração de raízes, da aeração do solo (troca de gases entre o solo e a atmosfera) e das reações físico-químicas (Costa, Azevedo et al. 2004) . O ar encontra-se, maioritariamente, em estado livre, ocorrendo pequenas quantidades dissolvidas na água ou retidas nas partículas coloidais do solo. No entanto, nas camadas superficiais, a fração gasosa apresenta uma composição muito semelhante à do ar atmosférico, variando quanto à percentagem em volume de alguns elementos constituintes. Na tabela 4 encontram-se os principais elementos constituintes do ar do solo e do ar atmosférico, bem como as respetivas percentagens em volume.

Tabela 4- Composição da atmosfera do solo nas camadas superficiais (Costa, Azevedo et al. 2004)

Elemento constituinte	Ar do solo (% em volume)	Ar atmosférico (% em volume)
Azoto	81,0-79,0	79,00
Oxigénio	20,5-15,0	21,00
Dióxido de Carbono	4,5-0,2	0,03
Vapor de água	Saturado	Variável
Diversos	Variável	1,00

Ao analisar a tabela anterior, conclui-se o ar da atmosfera apresenta uma maior quantidade de oxigénio, mas uma menor quantidade de dióxido de carbono e azoto que o ar do solo. Este facto deve-se à presença de matéria orgânica e outros organismos, e também à propagação relativamente lenta dos componentes gasosos do solo.

Por norma, a fração gasosa preenche os espaços intersticiais deixados livres pela água. Este fenómeno depende não só do grau de saturação, como também dos espaços livres existentes – a porosidade. No entanto, os solos têm comportamentos distintos face à fase gasosa, mediante a maior ou menor permeabilidade e capacidade ao ar. A capacidade do solo ao ar é uma característica relativamente variável, representada pela razão da porção de ar retido pelo solo quando este alcança a capacidade de campo máxima. Em certas circunstâncias, uma capacidade ao ar superior pode comprometer a capacidade de retenção de água, ou de outro fluido. Os solos arenosos apresentam uma grande capacidade ao ar, enquanto os solos argilosos ostentam uma capacidade

de ar relativamente pequena. Para solos com textura semelhante, a capacidade ao ar aumenta com o teor em matéria orgânica, devido ao conseqüente aumento da porosidade não capilar (Jorge 2003).

A porosidade decresce com a profundidade, muito devido ao aumento da compactação do solo. Disto resulta um aumento da concentração de dióxido de carbono e um decréscimo da concentração de oxigênio. Quanto mais permeável ao ar for um solo, mais fácil será o movimento deste, ocorrendo mais rapidamente a difusão gasosa do meio. Assim sendo, a presença de argila, mesmo que em pequenas quantidades, é suficiente para reduzir significativamente a movimentação do ar. A agregação de partículas interfere, também, na permeabilidade pois esta modifica a porosidade do solo. A água é também uma fração interveniente importante pois ocupa grande parte dos vazios, fazendo com que o número de canais e poros interligados decresça, tornando lenta a renovação do oxigênio na atmosfera do solo.

1.4 Contaminação de Solos

A contaminação do solo consiste na inserção de substâncias em concentrações superiores às encontradas em condições naturais, sendo que esta ocorrência não implica necessariamente danos para o ambiente. Porém, quanto estamos na presença de concentração acima do tolerável em relação a certos critérios adotados, e se verificarem fenômenos de toxicidade em qualquer organismo, pode considerar-se que se estamos perante um caso de contaminação (APA 2012).

A presença dos contaminantes deve-se, maioritariamente, às diversas atividades humanas, entre as quais se destaca:

- Agricultura;
- Crescimento das zonas urbanas e industriais;
- Transporte e armazenamento de matérias-primas, substâncias químicas e de produtos derivados do petróleo;
- Organização de resíduos industriais e urbanos;
- Exploração Mineira;
- Entre outros.

Esta acumulação de matérias nocivas é sempre muito problemática, pois altera as propriedades geológicas, físico-químicas e biológicas do solo, ameaçando as funções vitais do mesmo.

Quando estamos na presença de um solo contaminado é imprescindível proceder-se a uma sequência de operações implementadas por etapas. Nesse processo é necessário identificar o tipo de contaminante, os seus elementos, concentrações e distribuições. Simultaneamente, é necessário classificar o solo do ponto de vista geológico e geotécnico, bem como determinar as suas propriedades físico-químicas e as respetivas características locais. Com a aplicação desta metodologia, é possível, então, proceder à seleção da técnica de remediação mais apropriada ao caso.

1.4.1 Panorama Europeu e de Portugal

A Agência Portuguesa do Ambiente afirma que é reconhecido por diversas entidades que os processos de deterioração do solo são um problema grave na Europa, registando-se um aumento significativo destes processos, e com indícios de que estes irão sofrer agravamento caso não sejam tomadas medidas cautelares (APA 2012).

Segundo Agência Europeia do Ambiente a contaminação e impermeabilização dos solos são problemas persistentes e que comprometem seriamente as funções dos solos e a qualidade da água doce (AEA 2015).

A urbanização é o fator predominante nas transformações do uso do solo na Europa e, combinado com o abandono de terras e a intensificação da produção agrícola, está a ocorrer um declínio dos habitats naturais e seminaturais. No lugar destes habitats naturais e seminaturais surgem explorações comerciais, industriais, mineiras ou de construção, numa alteração referida como apropriação de terras. Este facto significa que os habitats naturais que restam são cada vez mais fracionados por áreas construídas e por infraestruturas de transportes. Trinta por cento do território da União Europeia (EU) está altamente fragmentado, afetando a saúde dos ecossistemas (AEA 2015). A ocupação do solo é uma alteração de longo prazo, que é difícil e dispendiosa de inverter. Está agora a tornar-se evidente que há complexas relações de custo/benefício entre os padrões de uso do solo, as pressões ambientais e as necessidades socioeconómicas. Na figura 6 é possível analisar as formas principais de ocupação do solo na Europa.

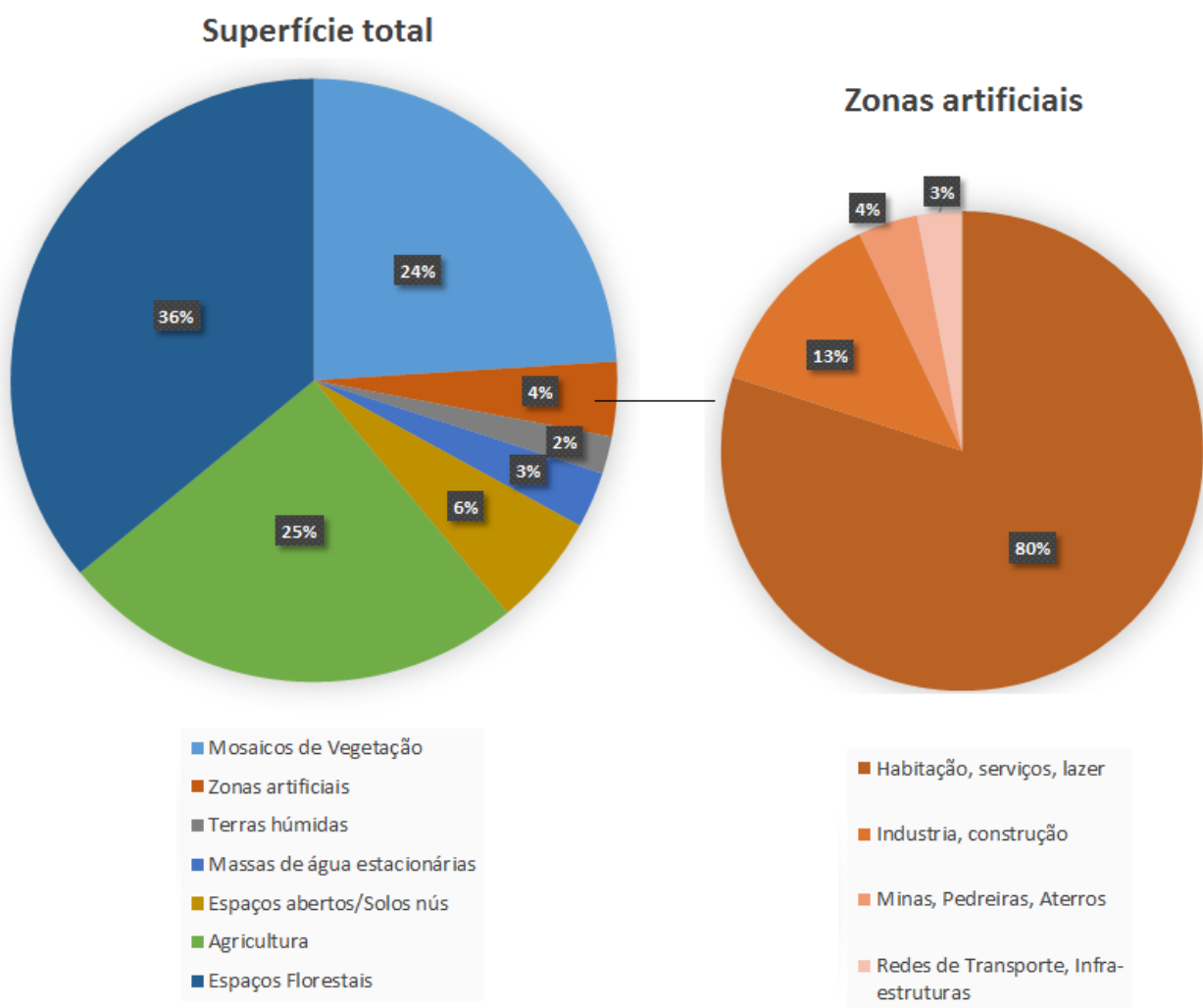


Figura 6 - Principais ocupações do solo na Europa (adaptado de (AEA 2015))

A distribuição das fontes de contaminação do solo variam de país para país, refletindo, principalmente, a industrialização global, o nível de implementação de medidas de prevenção de poluição e as várias abordagens adotadas para a avaliação e gestão do risco. Na Figura 7 encontram-se identificadas as atividades responsáveis pela contaminação de solos na Europa, podendo-se aferir que a produção industrial e serviços comerciais, a indústria petrolífera e o tratamento e deposição de resíduos são as atividades mais impactantes.

O tipo de contaminantes encontrados também varia de país para país. Contudo, as estimativas globais identificam os metais pesados e óleos minerais, como os principais contaminantes dos solos europeus, seguidos pelos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e os BTEX (figura 8).

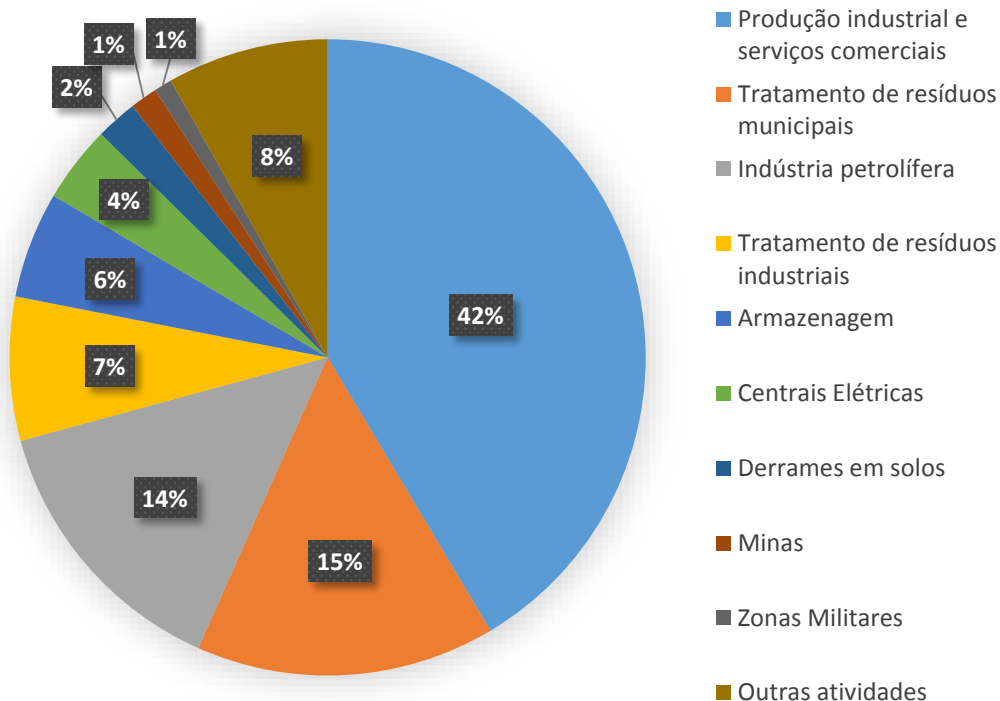


Figura 7 - Principais atividades geradoras de contaminação na Europa (EEA 2009)

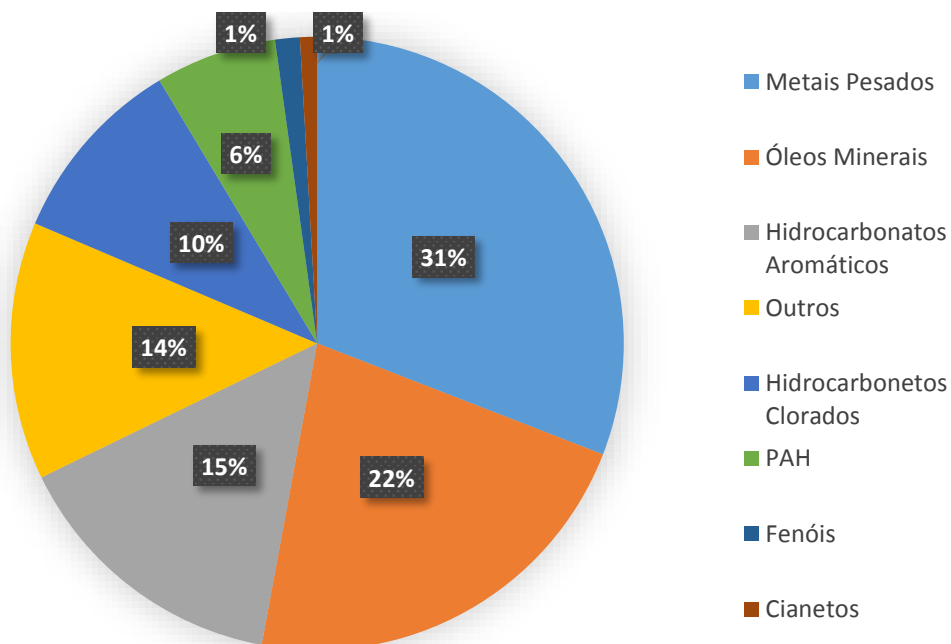


Figura 8 - Tipos de contaminantes mais comuns encontrados na Europa (EEA 2011)

Em Portugal, a tendência mantém-se semelhante à Europa, sendo que existe a propensão da subida da percentagem de solo ocupado por zonas artificiais, a par de uma ligeira descida da área agrícola e florestal (Vale, Reis et al. 2013).

Já no que toca às potenciais fontes de contaminação, os números globais conhecidos são, por enquanto, inexistentes. Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente têm sido identificadas, principalmente na zona costeira do país, situações preocupantes de degradação e contaminação de solos como principal efeito da atividade extrativa, industrial ou urbana do passado, que constituem um passivo ambiental. É de extrema urgência uma resolução destes problemas, pois estão na origem de potenciais riscos para a saúde pública e ecossistemas (APA 2012).

As situações de passivos ambientais resultantes da atividade industrial encontram-se na sua maioria geograficamente localizadas e estão atualmente desativadas ou abandonadas. A resolução destas anomalias traria uma enorme importância para a valorização económica das respetivas regiões, onde, em muitos casos, as atividades que estão na sua origem foram as principais fontes de emprego, mas também uma valorização acrescida ao país (APA 2012). Os sítios contaminados que constituem passivos ambientais de intervenção nacional prioritária são os seguintes (AEA 2015):

- Valas hidráulicas da zona industrial do complexo de Estarreja;
- Bacias de lamas do aterro de Santo André;
- Célula de lamas não estabilizadas da ETAR de Alcanena;
- Território da Quimiparque no Barreiro;
- Território da ex-Siderurgia Nacional no Seixal.

Houve uma variedade de compromissos sobre o uso do solo, tanto ao nível internacional, como nacional, sendo que a UE tem como um dos objetivos principais “nenhuma apropriação de terras” até 2050, promovendo um uso sustentável dos solos (AEA 2015). Para isso, devem prever-se incentivos à reciclagem dos solos e ao desenvolvimento urbano compacto, ajudando também a lidar com a fragmentação urbana.

Já em Portugal, foi publicada a Lei n.º 31/2014, de 30 de maio, que estabelece as bases gerais da política pública de solos, de ordenamento do território e de urbanismo. Este foi o primeiro passo, no sentido de se iniciar a construção de um sistema coerente e articulado na avaliação do atual sistema de planeamento e na dinâmica do uso e transformação do solo. De entre elas destaca-se a integração do regime jurídico do solo, relativo ao uso, utilização e avaliação do solo, o que permitirá

integrar o sistema de planejamento e os instrumentos de avaliação, de forma a serem encontradas soluções adequadas à situação nacional (DGTerritório 2014).

1.4.2 Processos de distribuição dos contaminantes nas diferentes fases dos solos

O comportamento dos contaminantes no solo é extremamente influenciado pelos processos físico-químicos e microbiológicos que controlam a sua partição, retenção, transformação e mobilidade (Jorge 2003). Conhecer estes processos é essencial não só para a previsão do comportamento da distribuição dos contaminantes no solo, mas também para efetuar a escolha apropriada para uma possível técnica de reabilitação do solo contaminado. Esta previsão do comportamento do contaminante no solo é particularmente importante para situações em que a presença de uma mistura complexa de diferentes compostos seja a causa do problema, como acontece no caso de derrames de compostos derivados do petróleo. A migração de substâncias como os BTEX depende das condições de transporte no sistema solo-água-ar e das propriedades dos contaminantes, condicionando a sua partição (Jorge 2003).

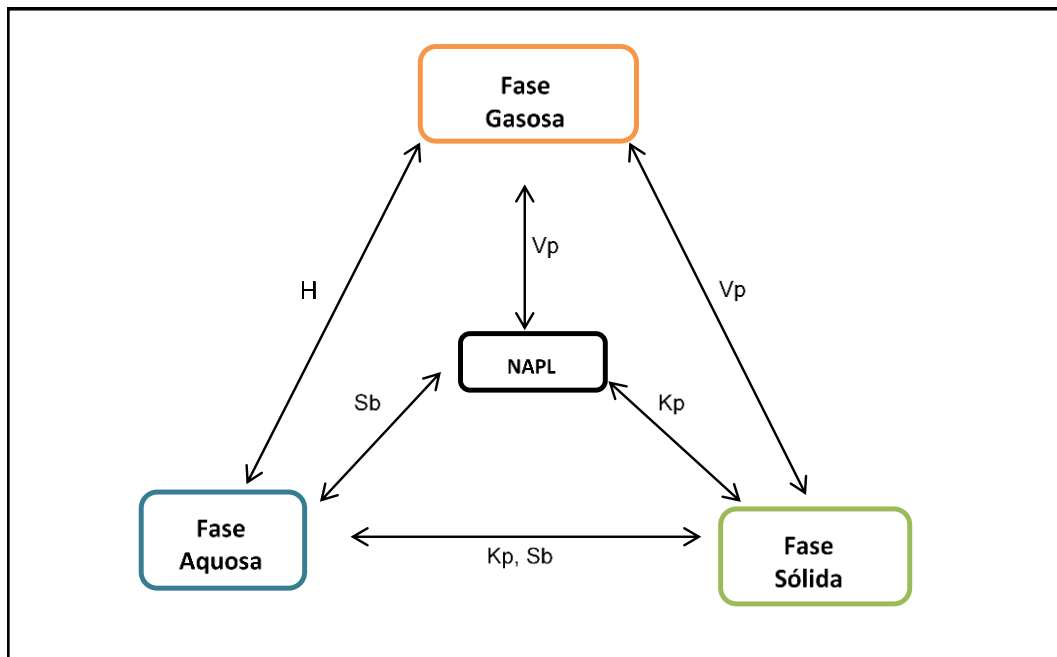
Como já foi mencionado anteriormente, o solo apresenta mais do que uma fase, tornando-o um sistema químico heterogêneo. Este tipo de sistema químico é descrito pelas interações que nele ocorrem e pelos efeitos que os diversos processos têm nas fases que o constituem (Jorge 2003). Os processos químicos heterogêneos tendem a ocorrer na interface entre diferentes fases, sendo que a sua natureza multifásica determina a forma como os contaminantes se repartem por cada fase. As principais interações que ocorrem entre os contaminantes e o sistema solo – água incluem:

- a) Interações líquido-líquido;
- b) Interações líquido-sólido;
- c) Interações líquido-gás;
- d) Interações sólido-gás.

Os contaminantes introduzidos no solo são transportados em direções subverticais e subhorizontais na zona saturada. Entre os fenômenos de transporte, poderão ocorrer fenômenos de retardação, de atenuação e de incremento da mobilidade, condicionando o modo como estes se distribuem pelas diferentes fases do solo e, conseqüentemente, a seleção da tecnologia de reabilitação adequada (Fiúza 2009). A repartição dos contaminantes pelas distintas fases pode ser avaliada através do conhecimento de certos parâmetros tais como: a constante de Henry, a solubilidade, a pressão de vapor e os coeficientes de partição. Os coeficientes de partilha são a razão entre a

concentração na fase estacionária e a concentração na fase móvel, que descrevem como um composto se distribui entre duas fases (Carvalho 2014).

Na Figura 9 apresenta-se esquematicamente a distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases do solo e a influência dos parâmetros supracitados.



H – Constante de Henry; S_b - Solubilidade; K_p – Coeficiente de Partilha; V_p – Pressão de Vapor;

Figura 9 - Distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases do solo. Adaptado de (Carvalho 2014)

1.4.2.1 Partição na fase gasosa e líquida

Na partição na fase gasosa, consideram-se os compostos originados do petróleo altamente voláteis, transferindo-se entre fases com enorme facilidade. A passagem destes compostos para a fase gasosa ocorre quase imediatamente, e temperaturas relativamente baixas. Os principais fatores que afetam a volatilização são (Jorge 2003):

- Área de contacto entre o contaminante e os componentes da zona não saturada;
- Pressão de vapor dos compostos em causa;
- Taxa a que os compostos se distribuem no solo

Já no que toca à partição para a fase aquosa, e infiltração é provavelmente um dos mecanismos de contaminação mais comum no solo. Como já foi mencionado, a água infiltra-se a partir da

superfície, penetrando no solo através dos poros. Se o solo estiver contaminado, a água vai dissolvendo e/ou arrastando as substâncias existentes, de acordo com as suas características. Assim, o lixiviado vai avançando em profundidade e horizontalmente. A solubilidade em água dos contaminantes tem um efeito acrescido na persistência e mobilidade destes. Geralmente, quanto menor a solubilidade em água, maiores os coeficientes de partição (Jorge 2003).

A solubilidade dos compostos orgânicos petrolíferos é relativamente baixa em água, devido a estes possuírem uma polaridade muito reduzida, enquanto a água é considerada em dipolo. Devido a estas disparidades de polaridade, a maioria destes compostos orgânicos não se mistura com a água por serem apolares. O carácter apolar concede às moléculas propriedades hidrofóbicas (Chao, Lee et al. 2013) com maior possibilidade de ocorrer partição na matéria orgânica ou de serem adsorvidas na fração mineral reativa do solo (argilas). Quando estes não são adsorvidos, há grande probabilidade de estes se encontrarem na fase gasosa. Então, é possível aferir que distribuição dos contaminantes nas fases líquida e gasosa dos solos depende essencialmente das características físicas e químicas das substâncias. A constante de Henry, a solubilidade em água, a pressão de vapor, e o coeficiente de partilha octanol-água são os parâmetros mais relevantes nesta análise (Carvalho 2014).

A constante de Henry (H) é uma medida da volatilidade das substâncias dissolvidas, sendo utilizada para relacionar a concentração de um composto na fase de vapor com a sua concentração na fase líquida. A Lei de Henry estipula que a solubilidade e a concentração de um gás num líquido, a determinada temperatura, é diretamente proporcional à pressão parcial que esse gás exerce sobre o líquido, e pode ser expressada por:

$$P = H * X \quad , \text{ onde}$$

P = pressão parcial na fase gasosa;

X = fração molar de equilíbrio do gás em solução (sua solubilidade);

H = constante de proporcionalidade, ou constante da lei de Henry.

Esta constante (H) tem um intervalo de variação muito grande, sendo que quanto maior o seu valor menor a solubilidade a determinada pressão parcial do gás (Mackay & Shiu 1981).

A solubilidade (Sb) pode ser definida como a quantidade de soluto que se dissolve numa determinada quantidade de solvente, em condições de equilíbrio. Solubilidade é, portanto, um termo quantitativo, e uma propriedade física e molecular bastante importante desempenhando um

papel determinante no comportamento das substâncias químicas, particularmente dos compostos orgânicos como já foi mencionado anteriormente.

A pressão de vapor (V_p) é a pressão exercida por um vapor quando este se encontra em equilíbrio com a substância em estado sólido ou líquido que lhe deu origem. A pressão de vapor é uma medida de tendência de volatilização de um composto. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o composto, e menor será a sua temperatura de ebulição (Carvalho 2014).

O coeficiente de partilha octanol-água (K_{ow}) é a razão da concentração do composto, no equilíbrio, após dissolução num sistema de duas fases, constituídas por dois solventes imiscíveis, água e octanol. Os valores deste coeficiente variam entre 10^{-1} e 10^{-7} e são uma medida de hidrofobicidade; quanto maior for o seu valor mais hidrófoba é a substância (Carvalho 2014).

1.4.2.2 Partição na fase sólida – sorção

A avaliação da sorção é essencial em qualquer estudo de avaliação de contaminação, uma vez que as características da sorção de compostos nocivos pelo solo ajudam a analisar e entender o alcance das contaminações e a eleger a tecnologia de remediação mais apropriada ao caso.

Sorção é o termo comum usado para a absorção e a adsorção. Este termo define-se como a transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida. Já o processo inverso denomina-se dessorção (Carvalho 2014). Na absorção a substância absorvida é envolvida pela substância absorvente, ao contrário da adsorção, em que a substância fica apenas retida na superfície do adsorvente, sem ser incorporada no seu volume. O processo de adsorção é, sem dúvida, o processo físico-químico mais relevante a ocorrer no solo, afetando a mobilidade de compostos, e a avaliação do transporte e a sua biodisponibilidade (Jorge 2003).

A adsorção pode ser química ou física. A adsorção química, também denominada de quimissorção, envolve forças específicas tais como as utilizadas nas operações de formação de ligações químicas, sendo, então, processos de alta energia. Na adsorção física, também chamada fisissorção, as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por ligações de Van der Waals (forças electrostáticas), que apesar de serem ligações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas (Khalifaoui, Knani et al. 2003).

Tal como foi mencionado anteriormente, a adsorção é condicionada não só pelas características dos solos, mas também pelas propriedades dos contaminantes. Quando os solos exibem teores de

água elevados, há grande possibilidade das partículas sólidas estarem revestidas por uma película de água ficando a sua capacidade de adsorção muito reduzida (Suthersan 1996, Carvalho 2014). A reforçar esta afirmação temos os estudos realizados por Chiou e Shoup (1985), Pennell (1992) e Poulsen (1998), que apontaram que a capacidade de adsorção de solos secos a muito secos é muito superior à do mesmo solo em situação saturada (Jorge 2003). Na Figura 10 ilustra-se a capacidade de cobertura das superfícies minerais em função do teor em água, considerando três situações: solo seco, solo húmido e solo saturado.

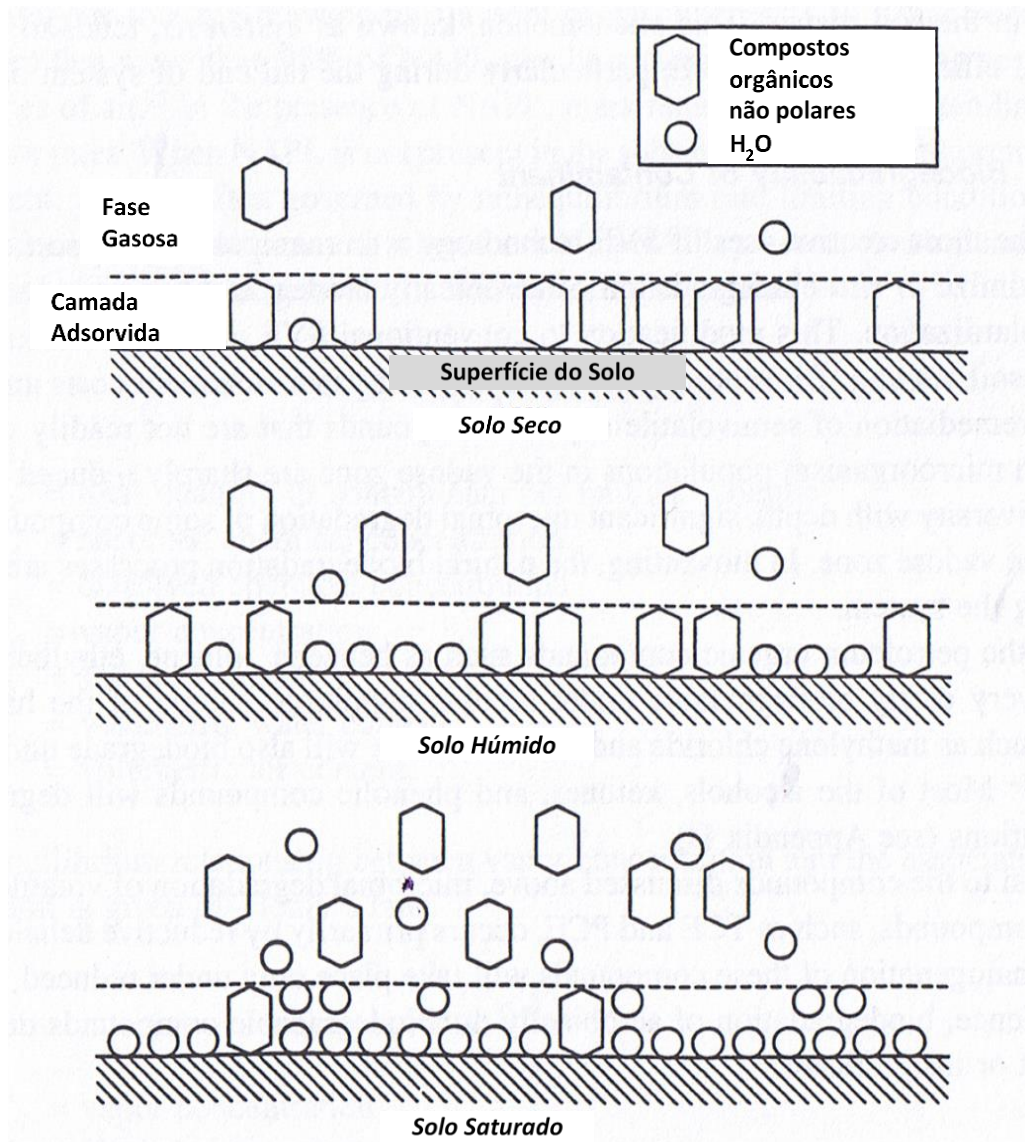


Figura 10 - Capacidade de cobertura das superfícies minerais em função do teor em água (Carvalho 2014)

1.4.3 Modelos Matemáticos associados à distribuição de contaminantes

1.4.3.1 Isotérmicas de adsorção

Em geral, uma isotérmica de adsorção é a função que descreve o fenômeno de retenção ou mobilidade de uma substância. É uma medida da variação da concentração da substância adsorvida com a concentração dessa mesma substância na fase gasosa ou aquosa para a situação de equilíbrio e a temperatura constante (Foo & Hameed 2010). Este é um método relativamente simples e muito usado no estudo da adsorção.

Nas recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), há seis casos típicos de isotérmicas de adsorção física de gases, sendo que os primeiros cinco tipos correspondem às isotérmicas típicas segundo Brunauer, Deming e Teller e o sexto tipo corresponde à isotérmica em degraus que apresenta diversas saturações parciais (Khalfaoui, Knani et al. 2003). Na Figura 11 representam-se os seis casos típicos de isotérmicas de adsorção física.

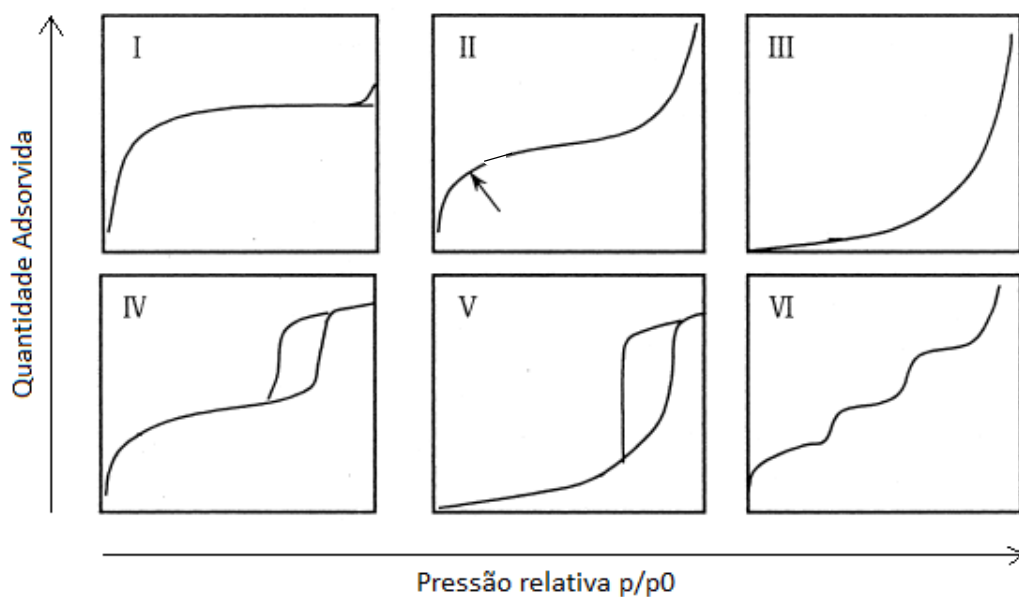


Figura 11 - Isotérmicas de adsorção física segundo IUPAC (Ryu, Zheng et al. 1999)

Isotérmicas tipo I: neste tipo de isotérmica verifica-se um aumento bastante significativo da quantidade adsorvida com aumento da concentração até atingir o patamar de saturação. São caracterizadas pela sua aparência com um patamar quase ou mesmo horizontal (Khalfaoui, Knani et al. 2003).

Isotérmicas tipo II: esta isotérmica indica uma adsorção em multicamada com concavidade negativa a baixas concentrações, e a altas concentrações a quantidade adsorvida toma a forma divergente (Khalfaoui, Knani et al. 2003). São, então, caracterizadas por possuir duas inflexões; uma para valores de pressão relativa menores que 0,1 e outra para valores superiores a 0,9 (Proença 2011).

Isotérmicas tipo III: são pouco frequentes e traduzem-se numa isotérmica convexa, o que indica ocorrência de adsorção pouco energética. Estas isotérmicas correspondem a mecanismos de adsorção onde as interações gás-sólido são peculiarmente fracas (Proença 2011).

Isotérmicas tipo IV: Khalfaoui concluiu que a isotérmica de adsorção tipo IV é semelhante à de tipo II, sendo que a única diferença entre as duas é o facto de a concavidade na isotérmica de tipo IV ser positiva a concentrações baixas (Khalfaoui, Knani et al. 2003). Este tipo de isotérmicas apresenta um patamar a pressões relativas altas.

Isotérmicas tipo V: são específicas de materiais com micro e mesoporos, onde a adsorção é baseada numa interação gás-sólido relativamente fraca, sendo, por isso, pouco comuns e de difícil interpretação (Proença 2011).

Isotérmicas tipo VI: são relativamente raras mas de elevado interesse teórico. Traduzem-se num mecanismo de adsorção em multicamada, apresentando elevado grau de ativação no que toca aos diferentes patamares, e estão normalmente associadas a superfícies uniformes não porosas. Cada patamar representa a formação de uma camada com pressões relativas diferentes (Ryu, Zheng et al. 1999). Nestes casos, ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa em que a adsorção ocorrida na camada anterior facilitará a adsorção na camada seguinte (Proença 2011).

1.4.3.2 Métodos de Análise de Isotérmicas de Adsorção

A análise do comportamento de substâncias no solo é um processo de extrema complexidade, sendo muito importante prever a sua dinâmica neste meio. Atualmente existe um grande número de modelos matemáticos que pode constituir uma abordagem elucidativa nessa predição. Estes modelos são, indiscutivelmente, ferramentas úteis e cada vez mais versáteis, que podem ser utilizadas para quantificar a interação dos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos sistemas à escala de campo.

Para se proceder à análise das isotérmicas acima descritas é necessário ajustar-lhes modelos matemáticos adequados. Dois dos modelos mais utilizados nesta abordagem são os de Freundlich e de Langmuir. Neste trabalho, devido à dificuldade do estudo da sorção em solos naturais, achou-se interessante, pela sua versatilidade, testar o ajuste de uma função polinomial de terceiro grau, uma vez que alguns autores sugerem a possibilidade da sua utilização.

a) Modelo de Freundlich

A isotérmica de Freundlich é uma relação empírica adequada para descrever a adsorção em superfícies heterogéneas e apresenta-se na seguinte forma:

$$q = K_F * C_{eq}^n, \text{ onde}$$

q é a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente;

C_{eq} é a concentração de adsorvato em equilíbrio na fase fluida;

K_F é a constante de Freundlich, que depende da capacidade do adsorvente reter o adsorvato (constante de Freundlich);

n é uma constante relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

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; segundo Weber & Digiano, K_F reflete a capacidade de adsorção do adsorvente e o valor de n reflete o grau de heterogeneidade da superfície (n > 1 quando a isotérmica é favorável e n < 1 no caso de isotérmica desfavorável), sendo uma medida da estabilidade do processo de adsorção (Carvalho 2014).

b) Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é um modelo teórico, não linear, baseado numa visão simplificada do fenómeno de adsorção, apresentando a seguinte expressão:

$$q = \frac{K_L * b * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}} \text{ onde,}$$

$q_{\text{máx}}$ é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1});

C_{eq} é a concentração no equilíbrio do soluto na fase fluída (mg.L^{-1});

b é parâmetro que representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg.g^{-1});

K_L é uma constante relacionada com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L.mg^{-1}) (Constante de Langmuir).

A representação gráfica de “ $1/q_{\text{máx}}$ versus $1/C_{\text{eq}}$ ” é normalmente utilizada para determinar os coeficientes K_L e b . O coeficiente angular da reta de ajuste conseguida dá indicações sobre a energia de ligação e a capacidade máxima de adsorção. No entanto, o ajuste não linear “ q versus C_{eq} ” também possibilita a determinação dos coeficientes K_L e b , conduzindo a ajustes de melhor qualidade (Carvalho 2014).

As hipóteses implícitas à origem do modelo de Langmuir são as seguintes (Giles, Smith et al. 1974):

- i) As superfícies dos adsorventes são homogêneas, ou seja, todos os locais ativos têm idêntica afinidade pelo soluto;
- ii) Forma-se uma camada unimolecular de soluto e a adsorção é um fenómeno reversível
- iii) A capacidade máxima de adsorção representa a cobertura de uma monocamada de moléculas e pode ser determinada a partir deste modelo através da seguinte equação.

Estudos efetuados por Rao e Davidson (1980) mostram que estas suposições, em geral, não se aplicam inteiramente em meios heterogêneos complexos tais como o solo, sendo que a adsorção de contaminantes pelo solo poderá não seguir o modelo de ajuste de Langmuir (Jorge 2003).

Segundo Chiou e Shoup (1985), em solos secos as isotérmicas de adsorção dos contaminantes orgânicos voláteis não são lineares, enquanto nas interfaces aquosas e na matéria orgânica do solo são tendencialmente lineares (Jorge 2003).

Já Lion (1991), Peterson (1998) e Farrel e Reinhard (1994), admitem que a adsorção linear pode ser também aplicada na adsorção de gases a baixas concentrações e em superfícies minerais com diversos locais de adsorção (Carvalho 2014).

c) Modelo Polinomial

A complexidade de uma variável no tempo, normalmente, comporta-se exponencialmente ou de forma polinomial, sendo que os modelos polinomiais expõem melhor o comportamento das variáveis (Santo 2001). O modelo polinomial é dado pela seguinte expressão:

$$Y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n .$$

O modelo polinomial é, portanto, um método muito versátil, capaz de se modelar excelentemente aos diferentes tipos de isotérmicas.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2. Desenvolvimento de um sistema para simulação da contaminação de solos

Como já foi mencionado no capítulo anterior, a escolha apropriada da tecnologia de remediação de solos contaminados numa situação específica exige o conhecimento dos solos e do contaminante. Como tal, é de extrema importância compreender o comportamento de todos os componentes intervenientes na contaminação. Uma possível hipótese de análise é a modelação física, pois permite criar condições semelhantes às pretendidas e seguir o processo. Esta modelação permite adquirir sensibilidade para o raciocínio científico e conhecimento prático da abordagem de situações reais de contaminação, permitindo, assim, prever o comportamento dos contaminantes num sistema-solo de características definidas (Jorge 2003).

Neste trabalho, a modelação laboratorial tem como principal objetivo simular os processos mencionados no capítulo anterior, dando ênfase à distribuição do contaminante pelas diferentes fases.

2.1. Materiais

2.1.1. Contaminantes

Os solos podem encontrar-se contaminados por compostos orgânicos e/ou compostos inorgânicos. Denominam-se compostos orgânicos os que têm na sua composição carbono e hidrogénio. Já nos compostos inorgânicos incluem-se uma grande diversidade de produtos com destaque para os metais pesados e para as substâncias radioativas (Carvalho 2014).

Os contaminantes selecionados para realizar o presente trabalho foram benzeno - da marca Panreac, química de qualidade pró-análise (P.A.) e grau de pureza maior ou igual a 99,5% - e biodiesel, produzido na FEUP a partir de óleo de soja.

a) Benzeno

O benzeno é um dos quatro componentes pertencentes ao grupo BTEX, sendo, portanto, um hidrocarboneto volátil não halogenados, frequentemente encontrados nos solos contaminados na Europa (AEA 2015). Os BTEX são constituintes naturais do petróleo e são produtos químicos muito utilizados em diversas situações. São componentes da maioria dos combustíveis (gasolina, gásóleo, etc.) e frequentemente aplicados como solventes ou como produtos químicos em processamentos industriais.

O benzeno é um líquido incolor com um odor ligeiramente doce, evapora rapidamente e dissolve-se ligeiramente em água. É um composto altamente inflamável e que provém tanto de recursos

naturais como de produção industrial. Pode ser encontrado no ar, água e solo, mas a principal forma de exposição humana é o ar, devido à sua alta volatilidade. (Wilbur, Keith et al. 2007)

Na Tabela 5 é apresentada uma síntese das principais propriedades físico-químicas do benzeno.

Tabela 5 – Propriedades do Benzeno (Carvalho 2014)

Benzeno			
Fórmula Química	C ₆ H ₆	Ponto de Ebulição (°C)	80,1
Estado Físico	Líquido	Pressão de Vapor (25°C) (mm Hg)	95,2
Aparência	Incolor	Solubilidade em água a 25°C (mg L⁻¹)	1800
Odor	Doce	Constante da Lei de Henry a 25°C (atm.m³mol⁻¹)	5,48 * 10 ⁻³
Densidade	0,8787	Log Kow (a)	2,13
Massa Molecular	78,11	Log Kco (b)	1,8 – 1,92

(a) Coeficiente de partilha octanol – água; (b) Coeficiente de partilha de carbono orgânico

As características físicas e químicas do benzeno conferem-lhe elevada mobilidade nos solos e facilidade de volatilização para a atmosfera. Os níveis de benzeno no ar podem ser elevados por emissões de queimas de carvão e compostos derivados do petróleo, descargas industriais, operações de armazenamento, exaustão dos veículos, entre muitas outras causas (Wilbur, Keith et al. 2007).

Devido a todas as características apresentadas, o benzeno é considerado extremamente nocivo para toda a biosfera, com principais preocupações centradas no sistema imunológico e sanguíneo, podendo amplificar as probabilidades de desenvolver doenças cancerígenas (Wilbur, Keith et al. 2007). Na Tabela 6 está apresentada uma síntese da informação existente sobre as principais consequências do benzeno na saúde do Homem e dos animais.

Tabela 6 - Consequências da exposição ao benzeno na saúde humana e animal. Adaptado de (Carvalho 2014)

Benzeno								
Risco na Saúde dos Humanos								
Tipo de Contacto	Morte	Sistémico			Imunológico	Reprodutivo	Neurológico	Cancerígeno
		Agudo	Intermédio	Crónico				
Inalação	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Oral	✓	✓	✓				✓	✓
Dérmico	✓	✓						
Risco na Saúde Animal								
Inalação	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Oral	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Dérmico		✓	✓					✓

b) Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo feito com fontes biológicas renováveis como óleo vegetal e gordura animal. Biodegradável e não tóxico, apresenta perfis de emissão baixos, sendo, portanto, benéfico em termos ambientais (Ma & Hanna 1999). Este combustível exibe vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo por ser praticamente isento de enxofre e de compostos aromáticos; ter ponto de ebulição mais elevado e propiciar menor emissão de gases, além de ser proveniente de fontes renováveis. Deste modo, o biodiesel apresenta potencial promissor a nível mundial, não só pela contribuição da redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, mas também pela geração de energia renovável em substituição ao gasóleo e outros derivados do petróleo.

As características físicas e químicas do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada para a obtenção do combustível. A produção de biodiesel tem uma série de normas a seguir para garantir a sua qualidade, incluindo a norma europeia EN 14214 (Biofuelsystems 2015). O biodiesel utilizado neste trabalho foi sintetizado por transesterificação básica heterogénea incluindo pré-tratamento e purificação do produto final (Dias 2010). Os limites de alguns parâmetros físico-químicos a atender estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades do Biodiesel (Biofuelsystems 2015)

Biodiesel			
Peso específico (kg/m³)	850 - 900	Ponto de Ebulição (°C)	101
Estado Físico	Líquido	Quantidade de enxofre (mg/kg)	10 (máx)
Aparência	Transparente	Volume de ácido (%)	0,5 (máx)
Cor	Dourado a castanho escuro	Volume de Metanol (%)	0,2 (máx)
Densidade	0,86 – 0,9	Volume Total de Glicerina (%)	0,25 (máx)

2.1.2 Solo

Previamente à construção do sistema de simulação, procedeu-se à seleção do solo a estudar. Selecionar o tipo de solo a utilizar num trabalho de investigação no âmbito da contaminação de solos adquire especial importância. Num trabalho desta natureza é pretendido que os estudos sejam representativos de uma determinada realidade e que, por outro lado, as suas propriedades físicas, químicas e geotécnicas possibilitem a aplicação a futuras situações de utilização de técnicas de remediação.

Devido às propriedades deteriorantes dos contaminantes, os materiais a selecionar teriam de ser suficientemente inertes e resistentes ao contaminante a utilizar, garantindo a sua isenção como fonte de contaminação e de degradação do sistema durante o período do projeto. Por essas razões, e devido à maioria dos focos de contaminação encontram-se no litoral como resultado da elevada industrialização e urbanização, foi selecionado para este trabalho um solo recorrente nesse local geográfico, e com elevado interesse geológico-geotécnico: o Calcário; uma rocha sedimentar carbonatada que se encontra, predominante, nas Orlas Ocidental (Beira Litoral e Estremadura) e Sul (Algarve) – de acordo com o que foi apresentado na figura 2, no item 1.2.

O calcário utilizado foi fornecido pela CIMPOR de Souselas (Coimbra), que segue rigorosas normas para garantir a qualidade dos seus produtos, sendo assegurado, assim, a qualidade da matéria-prima fornecida. Nas figuras 12 e 13 e na tabela 8 estão apresentados locais de colheita, as amostras fornecidas, e método de amostragem.

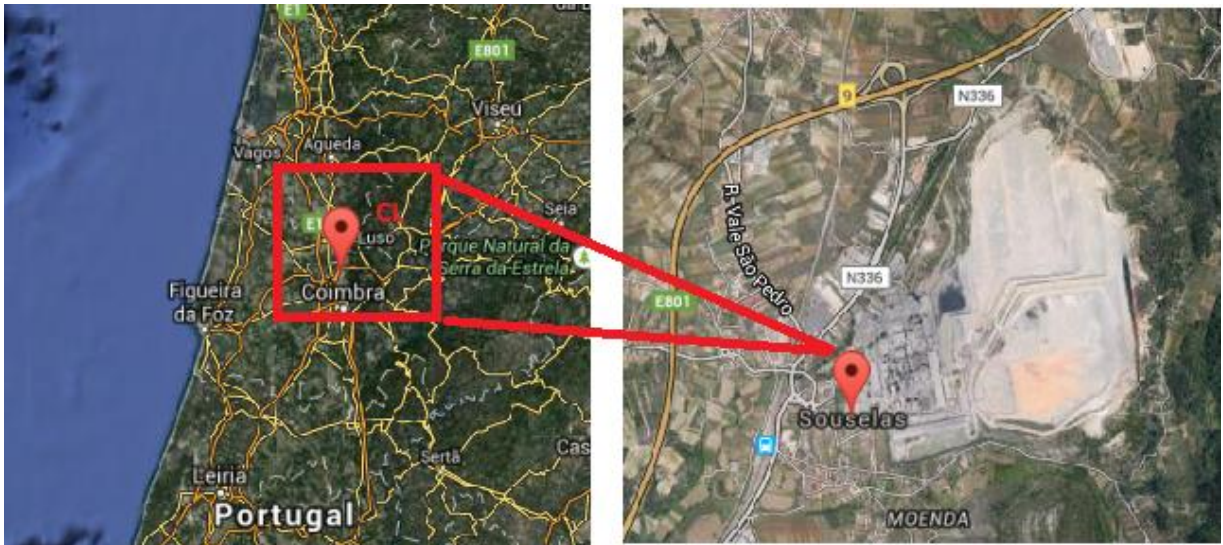


Figura 12 - Locais de colheita das amostras. (Google Maps)



Figura 13 - Amostra de Calcário fornecida.

Tabela 8 – Locais e métodos de colheita de amostras (Carvalho 2014)

Tipo de Solo	Calcário Margoso
Designação	CL
Local de Amostragem	Souselas (Coimbra) (40°17'N; 8°24'W) Frente de desmonte de pedreira
Profundidade da Amostra	---
Técnica de Amostragem	Retroescavadora e pá metálica
Amostra	Remexida

2.1.3 Materiais Utilizados

No decurso deste trabalho foram utilizados diversos equipamentos e materiais de laboratório, que se encontram discriminados na Tabela 9, sendo indicado o tipo de equipamento, respetiva marca e modelo.

Tabela 9 - Materiais e equipamentos utilizados no decurso do trabalho.

Equipamento	Marca	Modelo
Agitador orbital	Heidolph	Unimax 1010
Autoclave	Panasonic	MLS – 3020U
Balança semi-analítica	Kern	EW1500-2M
Câmaras termostáticas	WTW	TS1006-I
Cromatógrafo	Shimadzu	GC-2010
Estufa	Binder	FD
Frascos Erlenmeyer de 1000uL e 500 uL	Schot	-
Granulómetro laser	Malvern	Mastersizer 200
Moinho de martelos	-	-
Moinho de rolos	-	-
Peneirador mecânico	Retsch	AS 200 basic
Peneiros série ASTM	-	-
Válvulas de Teflon	AG International	Mininert
Seringas de líquidos de 10uL, 50uL e 250uL	Hamilton	-
Seringa de gases de 250uL	ILS	-

2.2 Métodos

2.2.1 Quantificação dos contaminantes na fase gasosa

A determinação da concentração de benzeno na fase gasosa foi realizada através do método de cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (FID), sendo utilizados hidrogénio e ar reconstituído para o detetor e azoto como gás de transporte, com caudal de 1 mL min^{-1} (figura 14). A análise cromatográfica decorreu em modo isotérmico com coluna a 200°C , detetor a 260°C , injetor a 260°C e injeção em modo *splitless*. O volume injetado foi de $100 \mu\text{L}$.



Figura 14 - Cromatógrafo GC -2010.

A cromatografia gasosa é uma técnica em que os componentes de uma mistura se separam em função das velocidades com que são transportados por uma fase móvel ao longo de uma fase estacionária. A separação resulta das diferenças de interação nas duas fases (Skoog, West et al. 2013). Ao serem medidas as áreas cromatográficas são fornecidas as quantidades de analito nas amostras analisadas. As quantificações são possíveis através da curva de calibração, construída para as condições operatórias pré-definidas. A curva de calibração corresponde à relação gráfica entre os valores de absorvência e os de concentração, sendo possível transformar as áreas obtidas na análise cromatográfica em valores de concentração.

Os padrões utilizados foram preparados em frascos Erlenmeyer de 592 mL de volume total, sendo que o volume mencionado foi medido a partir da pesagem de água, destilada e desmineralizada,

necessária ao seu enchimento total. Foram definidos 15 patamares de concentração de benzeno. A partir do conhecimento da densidade do benzeno ($0,877\text{g/cm}^3$) e do volume injetado em cada padrão foi possível obter a massa, a partir da qual se determina a respetiva concentração na fase gasosa.

Primeiramente, o recipiente com o contaminante foi deixado em repouso durante uns minutos, garantindo que todo o contaminante se volatilizasse e distribuisse uniformemente pelo recipiente. Seguidamente, foram injetadas no cromatógrafo amostras sem a presença de benzeno – padrão zero - para verificar possíveis picos que poderiam acarretar em erros, sendo este procedimento repetido até não se verificar nenhum pico significativo. Posteriormente, procedeu-se à injeção de amostras 100 μL de todos os patamares de concentração, até obtermos, em cada patamar, desvios inferiores a 10%.

2.2.2 Configuração do estudo

De acordo com o referido quando da apresentação dos objetivos (ponto 1.1) pretendia-se com este trabalho avaliar a influência da presença de minerais de argila na sorção de benzeno em solo calcário com diferentes teores em água e diferentes situações iniciais de contaminação (não contaminado com biodiesel e previamente contaminado com biodiesel). Para tal, foram preparados oito frascos de ensaio distintos de forma a conseguir estudar rigorosamente estes parâmetros, e atingir os objetivos propostos. A tabela seguinte (tabela 10) resume a composição dos oito ensaios utilizados.

Tabela 10 – Composição dos frascos utilizados para o estudo;

Designação do frasco	Solo	w (%)	KaO (%)	Contaminante
CL0_10Bz (*)	CL0	10	5	Benzeno
CL0_5Bz (*)		5		
CL1Bz	CL0 + KaO	10	15	
CL2Bz			25	
CL0_10BzBd (*)	CL0	10	5	Benzeno + Biodiesel
CL0_5BzBd (*)		5		
CL1BzBd	CL0 + KaO	10	15	
CL2BzBd			25	

(*) Solos com composição mineralógica original

2.2.3 Preparação do Solo

Neste trabalho foi utilizado um solo preparado proveniente de Calcário Margoso fornecido pela Cimpor de Souselas. Trata-se de um solo natural cuja granulometria foi controlada e examinada em laboratório de modo a ficar com uma distribuição granulométrica pré-definida (Carvalho 2014).

Na preparação do solo, foram efetuados os seguintes passos:

- a) O calcário fornecido foi seco ao ar;
- b) Fragmentação do material utilizando um moinho de rolos (figura 15);



Figura 15 - Moinho de Rolos.

- c) Separação da fração acima de 4,76mm da fração abaixo dos 4,76mm por peneiração a seco;
- d) Fragmentação da fração acima de 4,76mm utilizando um moinho de martelos (figura 16);



Figura 16 - Moinho de Martelos.

- e) Nova peneiração a seco de todo o material fragmentado e nova separação em lotes de granulometria pré-definida (figura 17);
- f) Os provetes preparados foram, então, secos em estufa (50°C durante 72 horas) e arrefecidos em recipientes cerrados, imediatamente antes dos ensaios, para garantir um teor em água muito próximo de 0% e semelhante em todos os provetes.

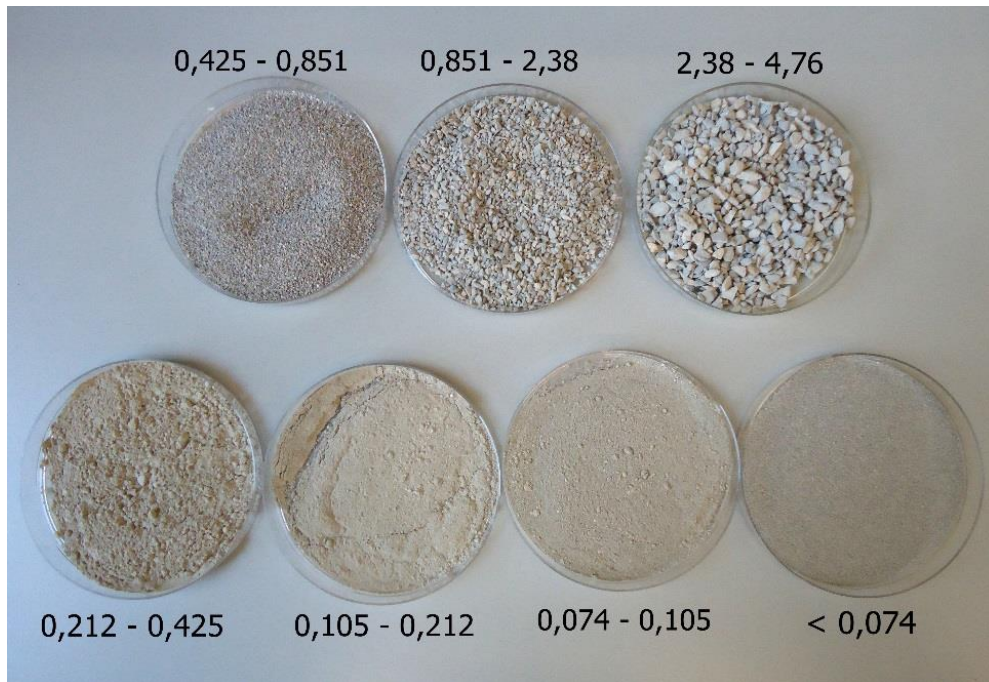


Figura 17 - Granulometrias obtidas

Os lotes obtidos foram posteriormente utilizados na preparação dos provetes de solo para ensaio, apresentando a seguinte composição granulométrica:

Tabela 11 - Lotes e percentagem de cada lote.

%	Lote granulométrico
18	2,38 – 4,36
30	0,851 – 2,38
18	0,425 – 0,851
13	0,212 – 0,425
9	0,105 – 0,212
3	0,074 – 0,105
9	< 0,074

Para além deste solo, correspondente à composição mineralógica original foram ainda preparados os solos CL1 e CL2 que correspondem a materiais nos quais se manipulou a composição mineralógica. Foram, então, testadas três composições mineralógicas distintas, obtidas variando a quantidade de caulinite. Uma das composições corresponde ao solo natural o qual contém cerca de 5% de caulinite (Carvalho 2014). As outras duas situações correspondem à adição de caulinite ao calcário natural por substituição da sua fração mais fina. Num dos casos, CL1, foi substituído 15% do solo original (removendo a totalidade das frações de <0,074 e 0,074-0,105 e 3% da fração 0,105-0,212), sendo que num outro caso, CL2, foi substituído 25% do solo calcário original (removendo a totalidade das frações de <0,074; 0,074-0,105 e 0,105-0,212 e 4% da fração 0,212-0,425).

2.2.4 Preparação dos reatores para ensaio

Todos os provetes de solo húmido utilizados nos diferentes ensaios tinham a mesma massa, 700g, pelo que a quantidade de calcário, caulinite e água utilizados variou com o tipo de mistura preconizada para cada provete. Deste modo os provetes obtidos e utilizados nos reatores apresentaram as constituições sintetizadas na tabela 12.

Tabela 12 - Constituição de cada reator.

Constituintes	Reatores							
	CL0_10Bz	CL0_5Bz	CL1Bz	CL2Bz	CL0_10BzBd	CL0_5BzBd	CL1BzBd	CL2BzBd
Calcário (g)	636	667	541	478	636	667	541	478
Caulinite (g)	-	-	95	158	-	-	95	158
Água (mL)	64	33	64	64	64	33	64	64
Biodiesel (mg)	-	-	-	-	176	176	176	176

A preparação dos reatores de ensaio apresentados na tabela 12 foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

- a) Medição do volume dos reatores;
- b) Introdução dos solos nos reatores;
- c) Adição de água destilada e desmineralizada;
- d) Esterilização dos reatores e respetivo conteúdo em autoclave com três ciclos a 121° durante 15 minutos, aplicados em 3 dias consecutivos;
- e) Arrefecimento dos reatores no interior de uma câmara de fluxo laminar;
- f) Adição de biodiesel aos frascos em que estava prevista a sua utilização;
- g) Fecho dos frascos com válvulas de teflon Mininert, reforçado por uma faixa de parafilme.

Após a preparação dos reatores iniciou-se a contaminação com benzeno e os ensaios de sorção.

A preparação dos pares de ensaios CLO_10Bz/CLO_5Bz e CLO_10BzBd/CLO_5BzBd teve como principal objetivo estudar a influência do teor em água. Os grupos CLO_10Bz/CL1Bz/CL2Bz e CLO_10BzBd/CL1BzBd/CL2BzBd permitiram estudar a influência do conteúdo em caulinite. Os pares CLO_5Bz/CLO_5BzBd, CLO_10Bz/CLO_10BzBd, CL1Bz/CL1BzBd e CL2Bz/CL2BzBd permitiram estudar a influência da presença de biodiesel.

2.2.5 Ensaios de Sorção

A contaminação de benzeno em cada reator foi realizada progressivamente, com recurso a seringas de líquidos através das válvulas mininert, correspondendo a um ciclo crescente de dosagem do solo. A dosagem foi iniciada com a adição de 0,35mg de benzeno em cada frasco. A passagem ao nível seguinte de contaminação foi ditada pelo comportamento do sistema uma vez que a adição seguinte de benzeno só foi efetuada quando se verificava o equilíbrio do patamar anterior, o qual foi avaliado através da monitorização da concentração de benzeno na fase gasosa. O sistema foi considerado em equilíbrio quando as concentrações de benzeno na fase gasosa, determinadas em dois dias consecutivos, apresentavam desvios inferiores a 10%.

Durante todo o tempo de ensaio os reatores foram mantidos ao abrigo da luz e a temperatura controlada de 25°C, no interior de uma câmara termostática (figura 18)



Figura 18 – Frascos de ensaio a repousar na câmara termostática.

Na tabela 13, encontra-se apresentada uma síntese dos patamares de contaminação aplicados e respetiva cronologia de análise.

Tabela 13 – Cronologia dos estágios de Contaminação;

Quantidade de benzeno (mg)	Data de adição	Data das leituras no cromatógrafo
0,35	12/01/2015	18/01/2015 19/01/2015 20/01/2015 21/01/2015
8,77	21/01/2015	02/02/2015 03/02/2015 04/02/2015
26,31	04/02/2015	11/02/2015 12/02/2015 13/02/2015
52,62	13/02/2015	23/02/2015 24/02/2015 25/02/2015
87,70	25/02/2015	04/03/2015 05/03/2015
122,78	06/03/2015	16/03/2015 17/03/2015
166,63	18/03/2015	25/03/2015 26/03/2015
219,25	27/03/2015	07/04/2015 08/04/2015
306,95	15/04/2015	22/04/2015 23/04/2015

Com base nas concentrações de benzeno na fase gasosa obtidas no equilíbrio, foi determinada a distribuição de benzeno pelas diferentes fases do solo. As isotérmicas de equilíbrio foram construídas representando a concentração de contaminante na fase gasosa (C_{gas}) em função da concentração de contaminante na matriz sólida do solo (C_{soil}) e considerando a fase sólida e aquosa como uma só - solo húmido (C_{s+aq}). A concentração de contaminante nas diferentes fases do solo foi calculada utilizando as seguintes equações:

- I. $C_{aq} = C_{gas} \div H$
- II. $M_{aq} = C_{aq} \times V_{aq}$
- III. $M_{gas} = C_{gas} \times V_{gas}$
- IV. $M_s = M_t - M_{gas} - M_{aq}$
- V. $M_{s+aq} = M_t - M_{gas}$
- VI. $C_{soil} = M_s \div M_{soil}$
- VII. $C_{s+aq} = M_{s+aq} \div M_{taq}$ Onde,

C_{aq} é a concentração de contaminante na fase aquosa, mg L^{-1} ;

C_{gas} é a concentração de contaminante na fase gasosa, mg L^{-1} ;

C_{soil} é a concentração de contaminante na fase sólida, mg L^{-1} ;

C_{s+aq} é a concentração de contaminante no solo húmido;

H é a constante de Henry à temperatura da experiência (25°C);

M_{gas} é a massa de contaminante na fase gasosa, mg;

M_s é a massa de contaminante na fase sólida, mg;

M_{s+aq} é a massa de contaminante no solo húmido, mg;

M_t é a massa total de contaminante, mg;

M_{taq} é a massa total do solo húmido, kg;

M_{soil} é a massa total de solo seco, kg;

V_{aq} é o volume da fase aquosa, L;

V_{gas} é o volume da fase gasosa, L.

Capítulo 3

Resultados

3. Resultados

3.1 Caracterização geológica e geotécnica do solo: síntese

Na remediação de solos, e de forma a compreender melhor a forma como os contaminantes se distribuem, é de extrema importância o conhecimento das características geológicas, físicas e químicas dos solos. Estas características obtêm-se recorrendo a diversos ensaios laboratoriais de caracterização mecânica dos solos, sendo que alguns serão descritos ao longo deste ponto.

Todos os ensaios realizados foram efetuados ao solo no seu estado natural, sendo que na figura 19 está apresentada uma visão macroscópica da amostra de calcário após britagem e caulinite utilizadas nos ensaios.



Figura 19 - Visão macroscópica da amostra de calcário e caulinite utilizadas.

As análises mineralógicas efetuadas à amostra de calcário fornecida revelaram a presença de calcite (73 a 77 %), caulinite (4 a 7 %), mica (9 a 10 %), quartzo (3 a 5 %) e hematite (6 %), uma composição mineralógica esperada neste tipo de formações (Carvalho 2014).

A análise granulométrica revelou que o solo apresenta granulometria extensa, apresentando 15% de argila, 30% de silte, 35% de areia e 20% de cascalho (Carvalho 2014). A caulinite também foi submetida a análise granulométrica, por difração de raios laser sendo, essencialmente, constituída por siltes (80%). São apresentadas, na figura 20, relativamente aos elementos mencionados, as características granulométricas sintetizadas.

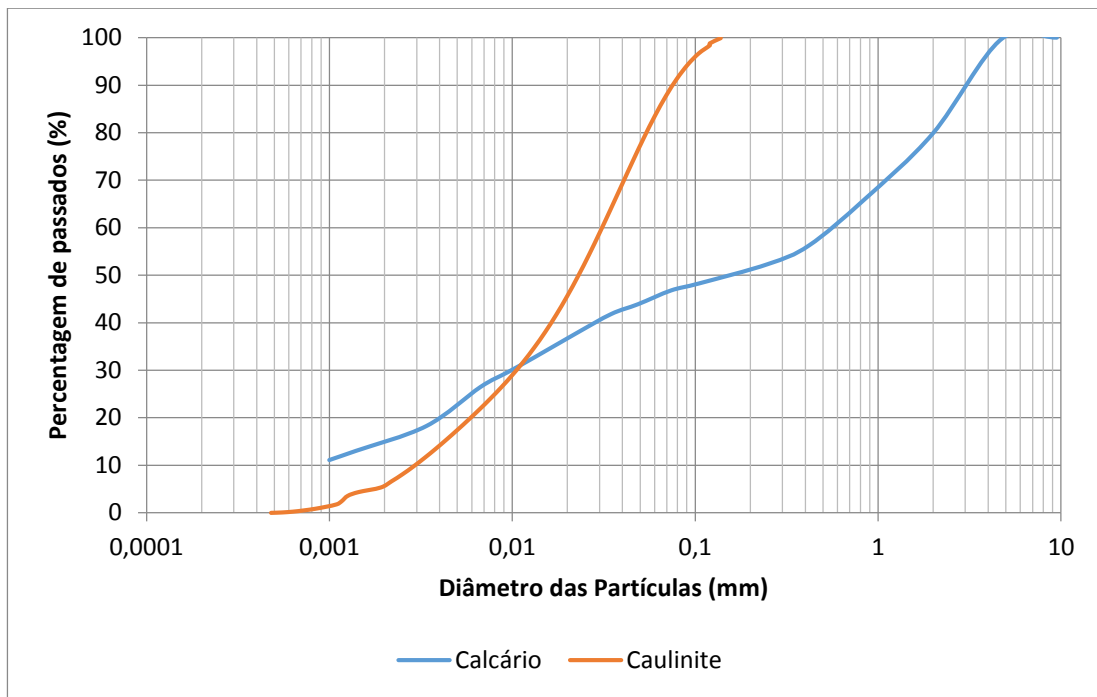


Figura 20 - Curvas Granulométricas do solo Calcário e Caulinite.

No calcário, os limites de consistência apontaram para um solo com baixa plasticidade, com um índice de plasticidade de 24% e um índice de plasticidade de 9% (Carvalho 2014). Na tabela 14 apresenta-se um resumo das características geotécnicas mais relevantes do calcário.

Tabela 14 - Síntese das características geotécnicas do calcário (Carvalho 2014).

Argila (%)	15	Passados #4 (200)	100
Silte (%)	30	D10 (mm)	0,001
Areia (%)	35	D30 (mm)	0,01
Seixo (%)	20	D50 (mm)	0,16
Limite de Liquidez (%)	24	D60 (mm)	0,58
Limite de Plasticidade (%)	15	D_{máx} (mm)	4,76
Índice de Plasticidade (%)	9	Coefficiente de Uniformidade	580,0
Passados #200 (%)	47	Coefficiente de Curvatura	0,2
Passados #10 (%)	80	Atividade das argilas	0,6

Considerando a caracterização granulométrica e a plasticidade, o solo foi classificado de acordo com a Norma ASTM D2487-85 - Classificação Unificada de Solos, uma classificação largamente

utilizada na Geotecnia. Segundo esta classificação, verifica-se que o solo foi qualificado como uma areia argilosa- SC (Carvalho 2014).

Já na caracterização física do solo calcário foram determinados diversos parâmetros que se apresentam na tabela 15.

Tabela 15 - Síntese das características físicas do solo (Carvalho 2014)

G	ρ (kg m ⁻³)	η (%)	ρ_w (kg m ⁻³)	K (m s ⁻³)	WSe (%)
2,73	1530	44	1500	7,57E-6	20,1

G – Densidade de Partículas; ρ – Peso específico; η – Porosidade; ρ_w - Peso específico húmido;

K- Coeficiente de permeabilidade; WSe – Teor de saturação experimental.

Como pode ser observado na tabela 15, o calcário apresenta um teor de saturação obtido experimentalmente de 20,1%. O teor de saturação não foi determinado para os solos CL1 e CL2 utilizados neste trabalho, no entanto, é expectável que estes solos com a adição de Caulinite no decorrer deste trabalho apresentem um teor de saturação superior, isto porque, solos com maior predomínio de minerais de argila apresentam uma maior capacidade de retenção da água, conduzindo a teores de saturação mais elevados e a pesos volúmicos secos mais reduzidos (Santos 2008). Como no presente trabalho se pretendia utilizar solos não saturados mas com teores de água aceitáveis para potencial aplicação de técnicas de bioremediação, optou-se por induzir teores em água de 5 e 10%.

Na figura 21 apresenta-se uma comparação da composição granulométrica dos solos CL0, CL1 e CL2. A sua análise permite verificar que as diferenças são notórias abaixo dos 0,4mm, apresentando o solo CL0 uma granulometria ligeiramente mais grosseira e o CL2 a granulometria mais fina.

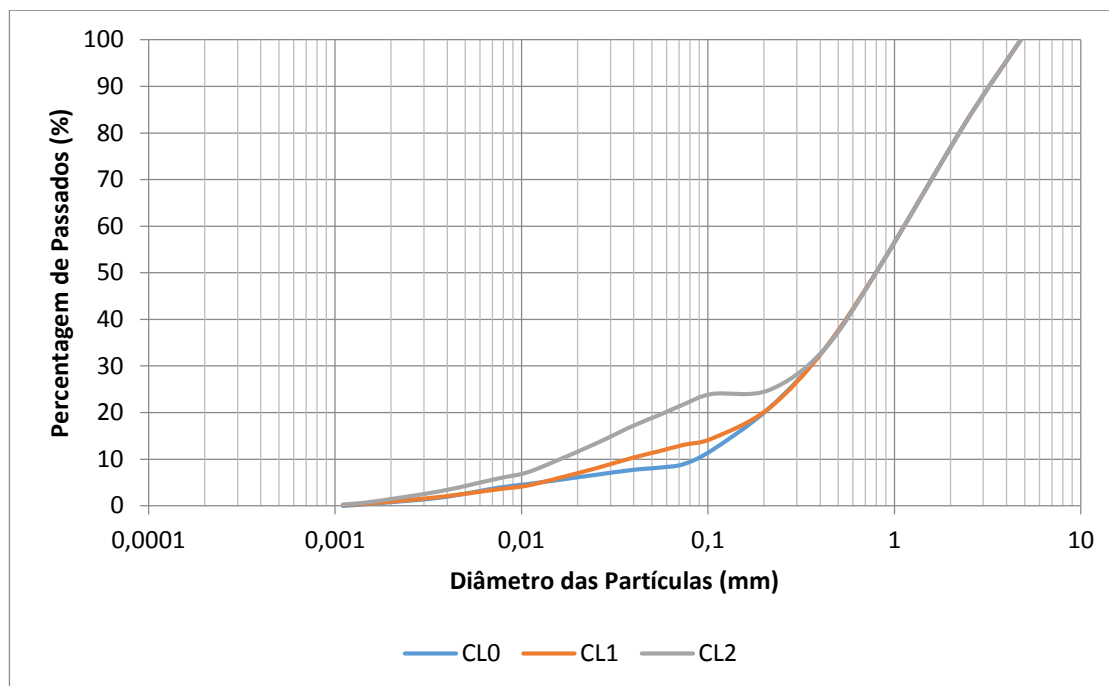


Figura 21 - Curvas granulométricas dos solos CL0, CL1 e CL2.

3.2 Curva de Calibração GC - FID

Como mencionado no ponto 2.2.1.1, foi traçada uma curva de calibração para quantificação do benzeno por cromatografia gasosa (GC-FID), onde se relacionaram as áreas dos picos com a concentração do respectivo padrão. Esta reta cobriu todas as gamas estudadas. Na tabela 16 apresentam-se os parâmetros relativos aos patamares considerados para a realização da reta de calibração construída indicando a concentração do padrão, a respectiva área do cromatograma, e o erro associado. A partir dos dados obtidos foi possível obter a curva de calibração (figura 22)

Tabela 16 – Patamares de Calibração.

Padrão	Concentração (mg/L)	Área	RSD (%)
1	0,296	229.932,7	6,8
2	0,741	476.097,7	4,9
3	1,481	854.792,1	6,9
4	3,704	1.933.402,7	1,8
5	5,926	3.375.593,5	6,1
6	13,333	6.998.701,4	6,7
7	20,740	12.670.061,9	7,2
8	32,591	20.632.766,3	9,7
9	44,443	28.092.451,7	6,1
10	59,257	40.566.426,7	0,6

11	88,885	59.242.743,5	7,1
12	118,514	76.956.421,4	5,1
13	148,142	100.635.361,5	4,3
14	207,399	136.393.298,9	1,7
15	266,655	172.131.631,5	1,3

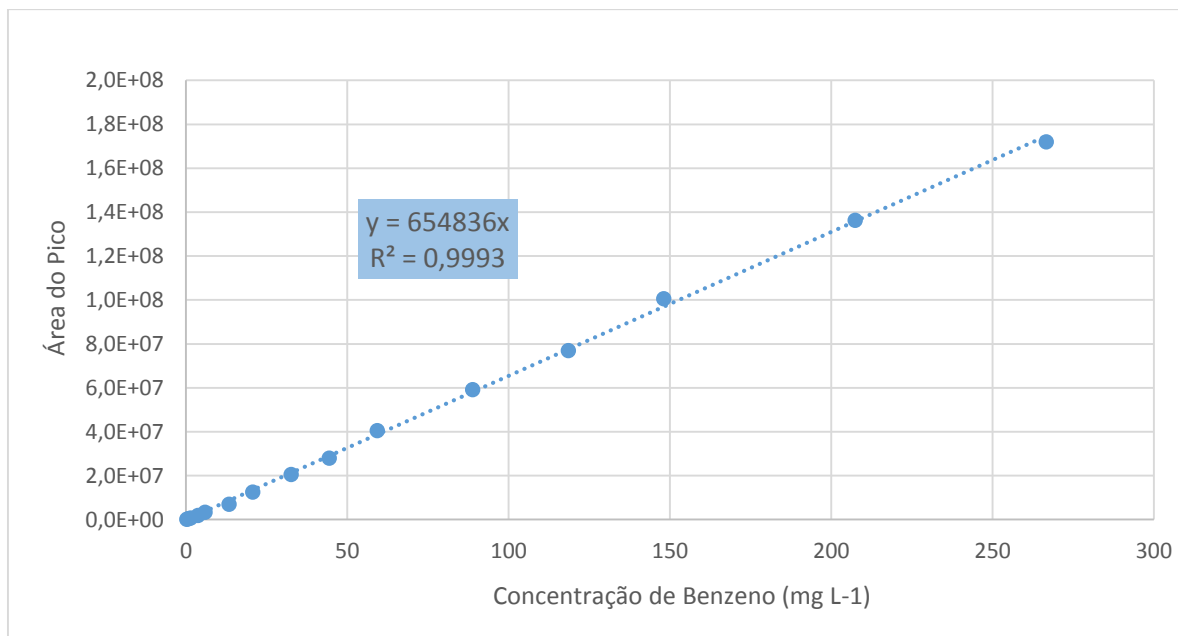


Figura 22- Reta de Calibração

Ao observar a figura 22, podemos aferir que a curva de calibração apresenta comportamento linear, com um coeficiente de correlação de 0,9993, o que demonstra uma excelente relação de linearidade entre as concentrações e as áreas cromatográficas.

Nota: Dados complementares no cálculo do reta de calibração encontram-se em anexo (Anexo I – Compilação de dados obtidos por cromatografia gasosa)

3.3 Distribuição de contaminantes

Como mencionado anteriormente, a concentração dos contaminantes na fase gasosa, foi quantificada por cromatografia gasosa, com posterior cálculo das concentrações dos contaminantes nas fases sólida e aquosa. Desta forma, obtemos uma melhor perspectiva do comportamento do contaminante nas diferentes fases.

Para estudar a distribuição do benzeno pelas diferentes fases do solo foram constituídos, a partir dos dados experimentais, gráficos que relacionam:

- a) A evolução da concentração de benzeno nas diferentes fases com as adições sucessivas de benzeno ao sistema e
- b) A evolução da massa de benzeno em cada fase com as adições sucessivas de benzeno.

Sendo os solos húmidos sistemas muito complexos coloca-se frequentemente a questão do número de fases a considerar no sistema. Se forem simplesmente considerados os constituintes do sistema, partículas minerais, água e ar, o sistema deverá ser considerado trifásico e tratado como tal. No entanto, uma reflexão sobre o modo como a água se apresenta no sistema, quando este se encontra longe do ponto de saturação, pode sugerir que a água adicionada ao solo se encontra ligada às partículas minerais não constituindo uma fase livre. Deste modo, poderá considerar-se que o sistema se comporta como um sistema bifásico constituindo o conjunto solo + água uma só fase: solo húmido. Assim, o solo não saturado pode ser analisado como um sistema bifásico desde que se assuma que um fluido compressível preencha os poros (Fredlund & Rahardjo 1993, EEA 2014).

Neste trabalho optou-se por testar ambos os cenários tentando perceber qual se apresenta mais adequado à fenomenologia estudada. Achou-se interessante também testar o solo como sistema bifásico dado que os teores de água utilizados, que se encontram distantes do teor de saturação (apresentado no ponto 3.1), sugerirem a não existência de água livre no sistema, considerando, assim, o solo e a água como uma só fase.

3.3.1 Evolução da concentração de benzeno nas diferentes fases

Os gráficos de concentração/massa permitem analisar a forma como o contaminante se concentra em cada fase.

No caso de estudo foram consideradas duas situações distintas:

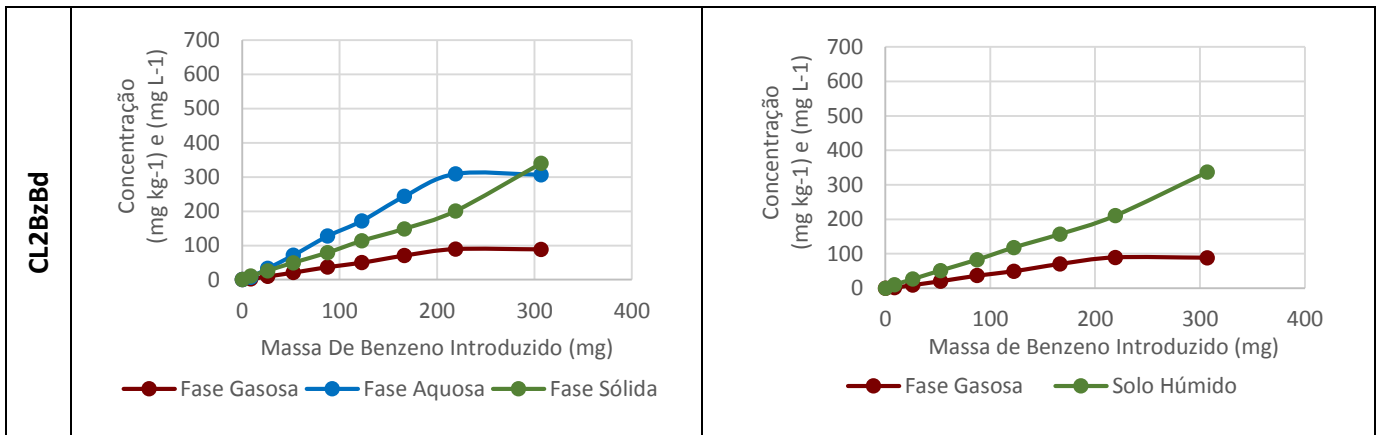
- a) Solo como sistema trifásico:** Constituído essencialmente por matéria mineral e orgânica (fração sólida), água (fração líquida) e ar (fração gasosa). As fases são consideradas independentes e apresentam comportamentos diferentes face à presença do contaminante;
- b) Solo como sistema bifásico:** Existindo água intersticial oclusas no solo, diz-se que o meio multifásico deixa de ser um meio contínuo.

Na tabela seguinte (tabela 17), estão representados os gráficos correspondentes às situações mencionadas para cada frasco, de forma a entender potenciais diferenças dos dois modelos, e a distribuição que a massa de contaminante apresenta nas diferentes fases.

Tabela 17 – Evolução da concentração de benzeno nas diferentes fases do solo

	Sistema Trifásico	Sistema Bifásico
CLO_5Bz		
CLO_10Bz		
CLO_5BzBd		

<p>CL0_10BzBd</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa De Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Aquosa ● Fase Gasosa ● Fase Sólida</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa de Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Gasosa ● Solo Húmido</p>
<p>CL1Bz</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa De Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Aquosa ● Fase Gasosa ● Fase Sólida</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa de Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Gasosa ● Solo Húmido</p>
<p>CL2Bz</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa De Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Aquosa ● Fase Gasosa ● Fase Sólida</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa de Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Gasosa ● Solo Húmido</p>
<p>CL1BzBd</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa De Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Aquosa ● Fase Gasosa ● Fase Sólida</p>	<p>Concentração (mg kg⁻¹) e (mg L⁻¹)</p> <p>Massa de Benzeno Introduzido (mg)</p> <p>● Fase Gasosa ● Solo Húmido</p>



A análise da tabela 17 permite verificar que:

- ✓ Comparando as análises trifásica e bifásica observa-se apenas uma ligeira diferença na evolução das concentrações nas fases gasosa e sólida;
- ✓ Em todos os casos a concentração do contaminante na fase sólida é diretamente proporcional ao aumento do nível de contaminação. A constante de proporcionalidade aumenta a partir do ponto de saturação das fases líquida e gasosa;
- ✓ A concentração na fase gasosa é muito semelhante em todos os ensaios, sendo a mais baixa em todos os casos, apresentando sempre um patamar final de estabilização, que deverá corresponder à saturação, a cerca de 100 mgL⁻¹;
- ✓ O incremento da concentração do contaminante nas fases aquosa e sólida acompanham-se; a fase aquosa, ligeiramente superior, mostra tendência de estabilização que deverá corresponder à saturação; a fase sólida continua em modo crescente, ultrapassando ligeiramente, em certos ensaios, a concentração na fase aquosa;
- ✓ No sistema trifásico, a fase aquosa detém, em todos os frascos, a maior concentração de benzeno; no sistema bifásico o Solo Húmido contém a maior concentração do contaminante;
- ✓ O frasco CLO_10Bz destaca-se por deter uma grande concentração de benzeno na sua fase aquosa, sendo a concentração de contaminante nas outras duas fases muito semelhante, não estando de acordo com a tendência geral;
- ✓ Comparando os frascos com diferentes teores em água verifica-se, no caso do par CLO_5Bz/CLO_10Bz, que o aumento do teor em água é acompanhado pela diminuição da concentração na fase sólida e um aumento da concentração na fase líquida o que pode revelar que, para teores de água mais elevados, a água passa a dispor de maior capacidade para

dissolver o benzeno uma vez que não estará toda ligada às partículas sólidas. No caso do par CLO_5BzBd/CLO_10BzBd o fenómeno descrito anteriormente é muito ligeiro, verificando-se grande semelhança entre os comportamentos registados nos dois ensaios;

- ✓ Comparando os ensaios com e sem adição de biodiesel verifica-se que:
 - No par CLO_5Bz/CLO_5BzBd a presença de biodiesel aumenta ligeiramente as concentrações na fase sólida e diminui as concentrações nas fases aquosa e gasosa;
 - No par CLO_10Bz/CLO_10BzBd a presença de biodiesel aumenta consideravelmente a concentração na fase sólida e diminui significativamente a concentração na fase aquosa e gasosa;
 - No par CL1Bz/CL1BzBd a presença de biodiesel diminui a concentração na fase sólida e aumenta a concentração na fase aquosa;
 - No par CL2Bz/CL2BzBd a presença de biodiesel aumenta ligeiramente a concentração na fase sólida e diminui a concentração na fase aquosa.

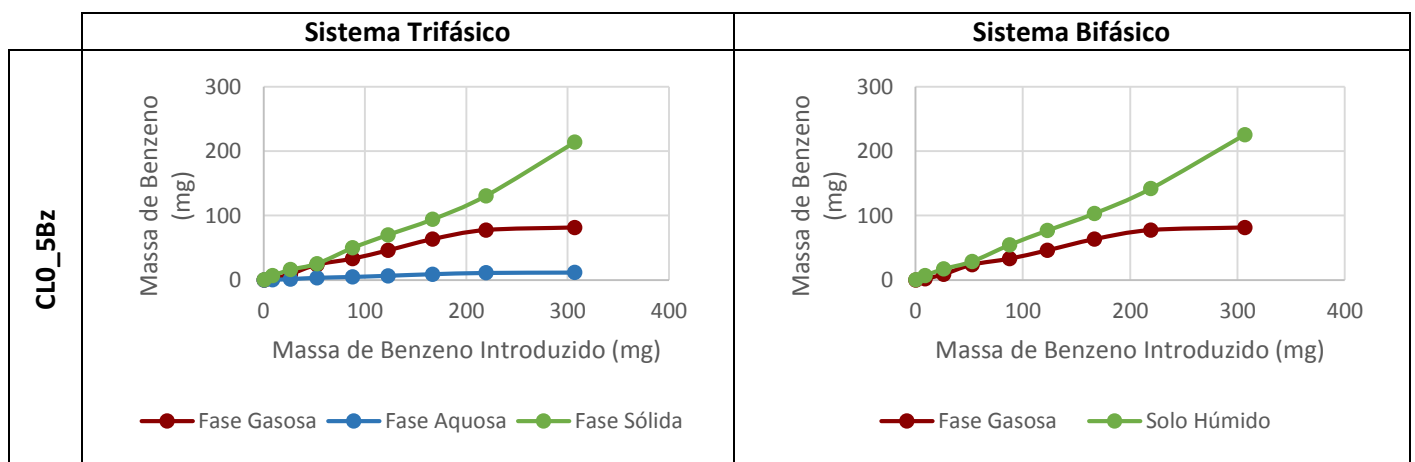
- ✓ Pode ainda verificar-se que a concentração na fase gasosa não responde às alterações efetuadas nos diferentes frascos.

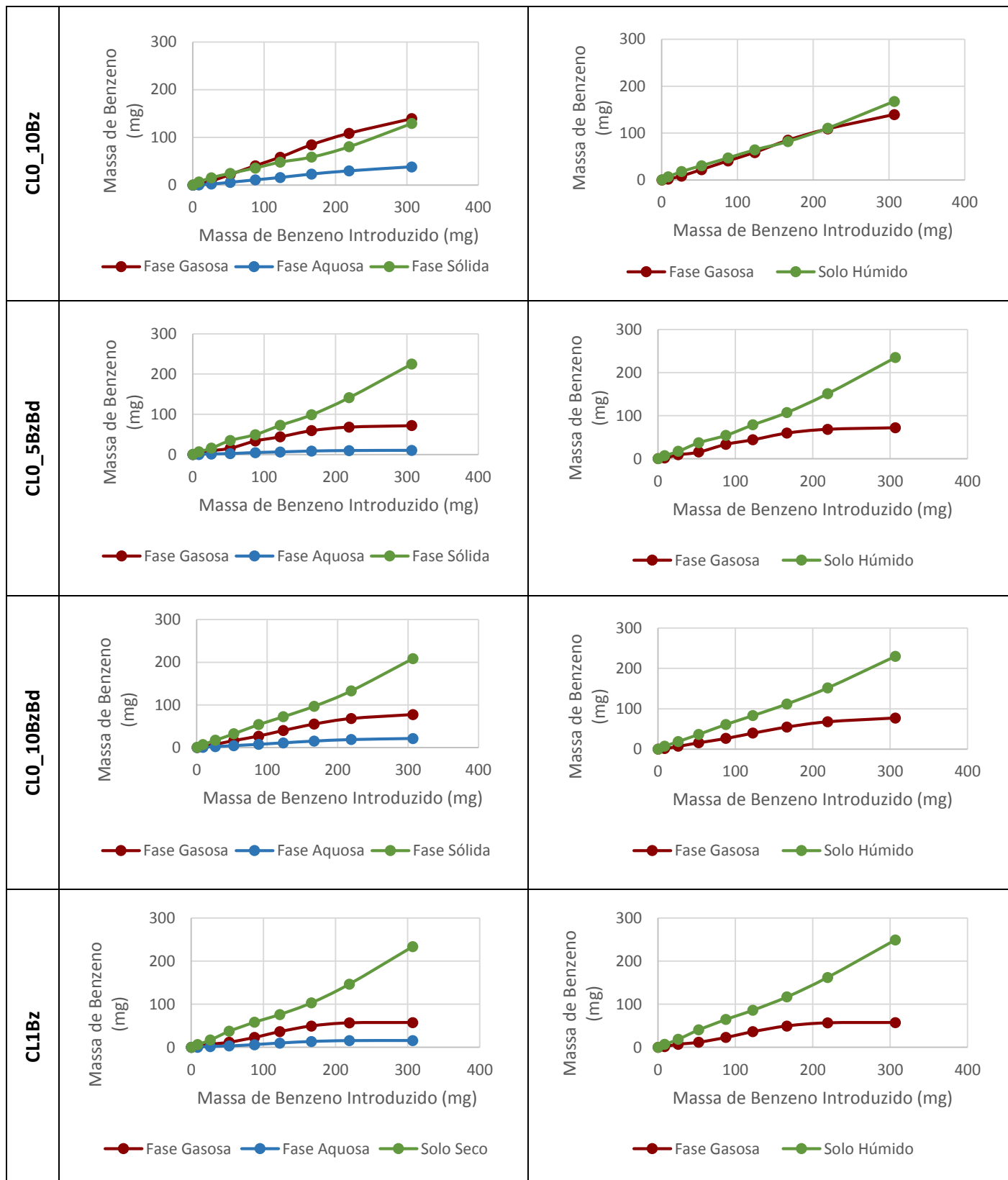
3.3.2 Evolução da massa de benzeno nas diferentes fases

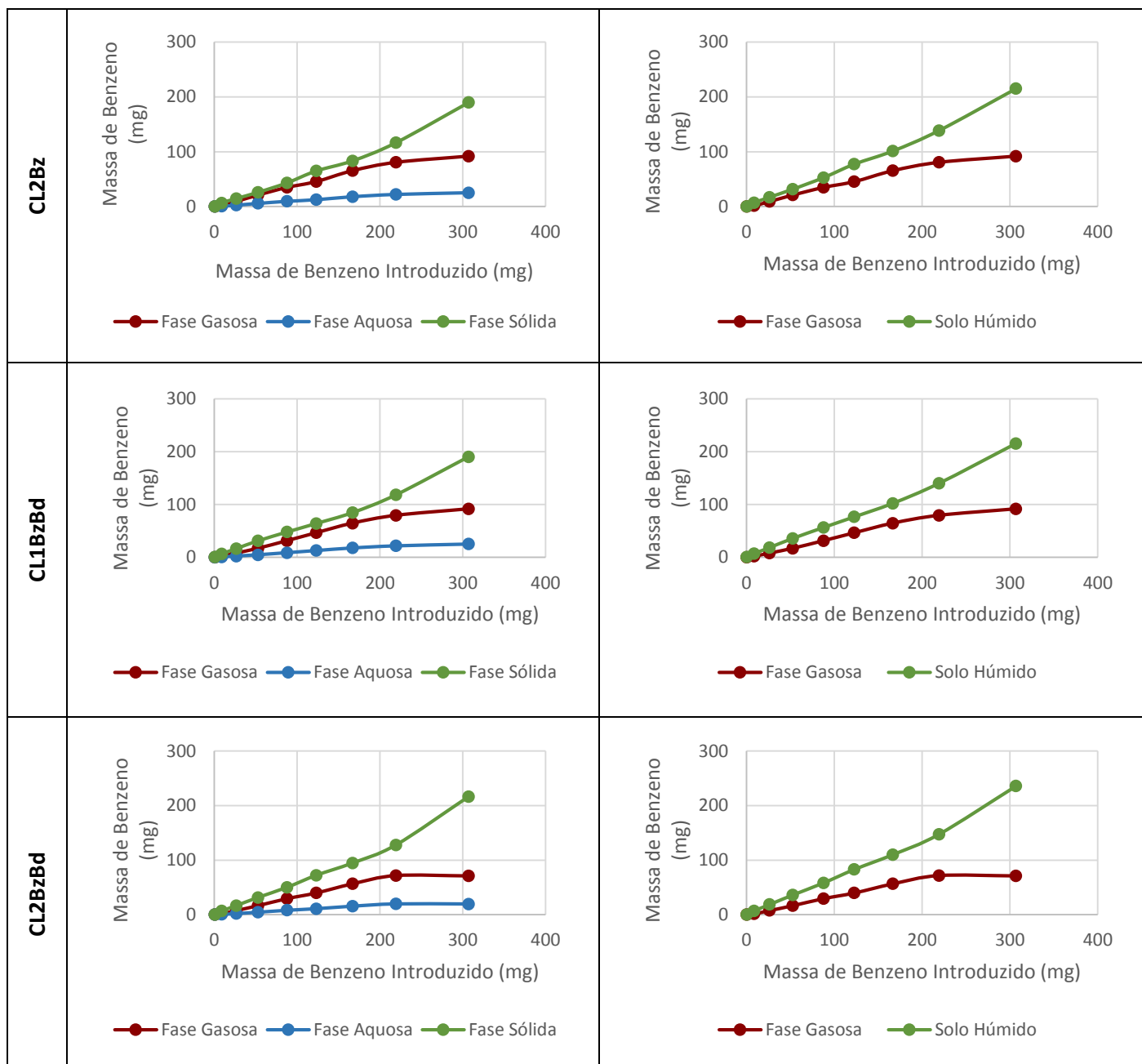
Os gráficos apresentados na tabela 18 relacionam a massa de benzeno introduzida com a massa de benzeno presente em cada fase do solo: sólida, aquosa e gasosa.

Tal como anteriormente, a análise será efetuada considerando dois cenários: sistema trifásico e bifásico.

Tabela 18 – Evolução da massa de benzeno nas diferentes fases do solo







Ao analisar a tabela 18 podemos aferir que:

- ✓ A distribuição da massa de benzeno nas fases gasosa e sólida é extremamente semelhante nos dois sistemas;
- ✓ As massas na fase sólida são ligeiramente superiores no sistema bifásico, devido à junção das fases sólida e aquosa (solo húmido);

- ✓ Comparando as fases presentes no sistema trifásico, é perceptível que a massa de contaminante é inferior nas fases gasosa e aquosa, estabilizando no patamar correspondente à adição de 219mg de benzeno, mantendo a tendência até o último patamar (307mg);
- ✓ A fase gasosa tem mais massa de contaminante que a fase aquosa, sendo que esta característica pode dever-se à rápida volatilização do benzeno e ainda ao facto de a fase gasosa apresentar sempre um volume superior;
- ✓ A massa de benzeno na fase aquosa é, como seria de esperar, tanto maior quanto maior for o teor em água utilizado;
- ✓ O frasco de ensaio denominado CL1Bz (com 15% de Caulinite) atinge uma massa de benzeno na fase sólida ligeiramente superior à dos restantes frascos;
- ✓ O frasco CL0_10Bz destaca-se por apresentar massas semelhantes de benzeno nas suas fases sólida e gasosa, sendo que, ao contrário dos restantes ensaios, não há estabilização da fase gasosa, apresentando um comportamento crescente ao longo de todo o estudo. O comportamento da fase sólida é, também, distinto de todos os restantes casos, sendo a massa de benzeno sempre inferior;
- ✓ À semelhança do verificado no estudo da evolução das concentrações (3.3.1) verifica-se em todos os ensaios, exceto no CL0_10Bz, que a massa nas fases aquosa e gasosa estabiliza o que poderá dever-se à saturação destas fases. Nota-se ainda que a estabilização das fases aquosa e gasosa é acompanhada por um aumento da taxa de adsorção de benzeno pela fase sólida;

3.3.3 Análise Global

Fazendo uma análise global aos dados apresentados em 3.3.1 e 3.3.2, é possível aferir que, em todos os casos, há saturação na fase gasosa e aquosa, acompanhado por um aumento de benzeno na fase sólida. Embora em termos de concentração seja a fase aquosa a que apresenta valores mais elevados, seguida da fase sólida, considerando que a massa de água é muito inferior à massa de solo seco, verifica-se que a fase que retém maior massa de benzeno é a fase sólida.

O ensaio CL0_10Bz apresenta comportamento distinto havendo proximidade entre a distribuição de massa de benzeno nas fases gasosa e sólida.

O ensaio CL1Bz também apresenta um comportamento distinto em termos da evolução da concentração, pois denota-se que a concentração de saturação na fase líquida é significativamente

inferior a todos os outros casos (250 mgL^{-1} em vez de 350 mgL^{-1}), verificando-se ainda que a concentração de benzeno na fase aquosa é inferior ao longo de todo o ensaio. Em consequência, quando se determina a concentração na fase sólida, os valores foram mais elevados.

Os dados apresentados sugerem, principalmente devido ao comportamento distinto entre as fases sólida e aquosa, que o modelo trifásico é o que melhor se ajusta à fenomenologia em estudo.

3.4 Isotérmicas de Adsorção

Uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorvato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio.

A variação da capacidade de sorção dos solos estudados poderá estar relacionada com a percentagem de fração argilosa presente. Também alguns autores referem diminuição da capacidade de retenção da fase sólida dos solos com o aumento do teor em água do solo, sendo este efeito mais notório no caso dos contaminantes mais voláteis e mais solúveis (Carvalho 2014)

Como já foi mencionado anteriormente, a caulinite tem grande capacidade de ligação com as moléculas de água, diminuindo assim os possíveis locais para sorção de contaminante, e também a capacidade de dissolução da água; assim, a água adsorvida deverá ostentar menor capacidade de dissolver contaminante, o qual será adsorvido pelos minerais de argila presentes no solo (Carvalho 2014).

Com o intuito de compreender a influência das características mencionadas na distribuição dos contaminantes pelas diferentes fases dos solos, foram construídas as isotérmicas de equilíbrio, ajustando os dados experimentais aos modelos de Freundlich, Langmuir e Polinomial. Foi traçada uma isotérmica para cada ensaio, considerando a partilha do contaminante entre a fase sólida e a fase gasosa. No cálculo das concentrações foi utilizada uma distribuição trifásica.

Por facilidade de leituras, optou-se por apresentar as isotérmicas conforme o propósito do seu estudo: o estudo da influência do teor de água, do teor de caulinite e da presença de biodiesel.

3.4.1 Estudo da influência do teor em água

Na figura 22 apresentam-se as isotérmicas dos pares $\text{CLO}_{5\text{Bz}}/\text{CLO}_{10\text{Bz}}$ e $\text{CLO}_{5\text{BzBd}}/\text{CLO}_{10\text{BzBd}}$. Em cada par de ensaios utilizam-se solos com 5 e 10% de teor em água

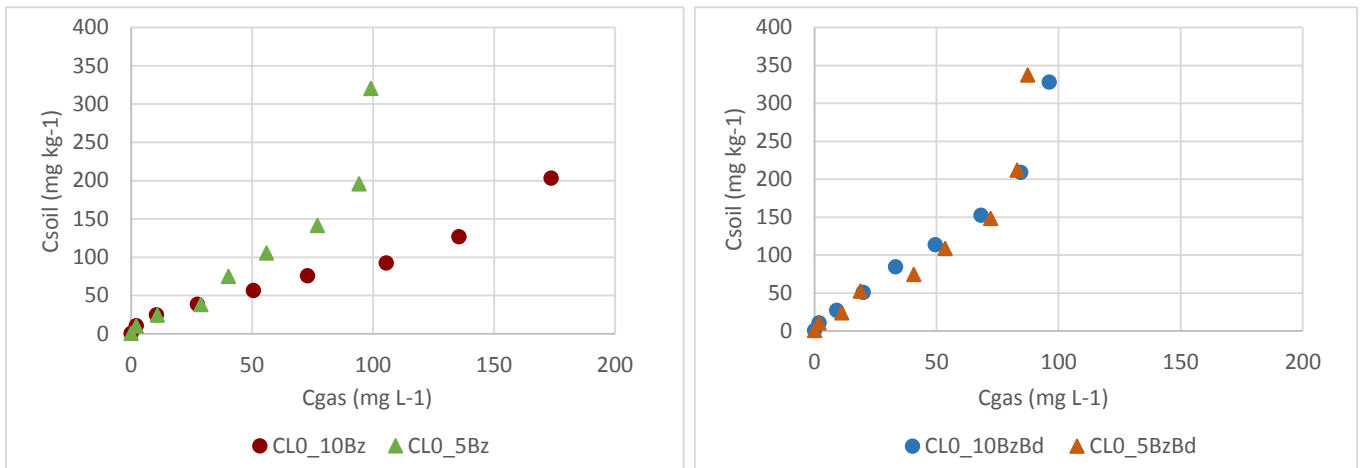


Figura 23- Isotérmicas CLO_5Bz e CLO_10Bz e CLO_5BzBd e CLO_10BzBd

Ao analisar a figura 23 é possível aferir que:

- ✓ No par CLO_5Bz/CLO_10Bz, a adsorção de benzeno no solo é muito superior no ensaio com menor teor em água, o que seria expectável uma vez que as partículas sólidas cobertas com uma película de água apresentam capacidade de sorção inferior;
- ✓ No par CLO_5BzBd/CLO_10BzBd, com presença de biodiesel, é notável a semelhança da capacidade de adsorção entre os dois ensaios pelo que não é visível o efeito da variação do teor em água;

3.4.2 Estudo da influência da quantidade de caulinite

Na figura 23 apresentam-se as isotérmicas dos conjuntos de ensaios CL1Bz/CL2Bz/CLO_10Bz e CL1BzBd/CL2BzBd/CLO_10BzBd. Em cada conjunto de ensaios utilizam-se solos com o mesmo teor em água (10%) e a contaminação benzeno e benzeno + biodiesel, respetivamente, variando o teor em caulinite nos solos (5%, 15% e 25%).

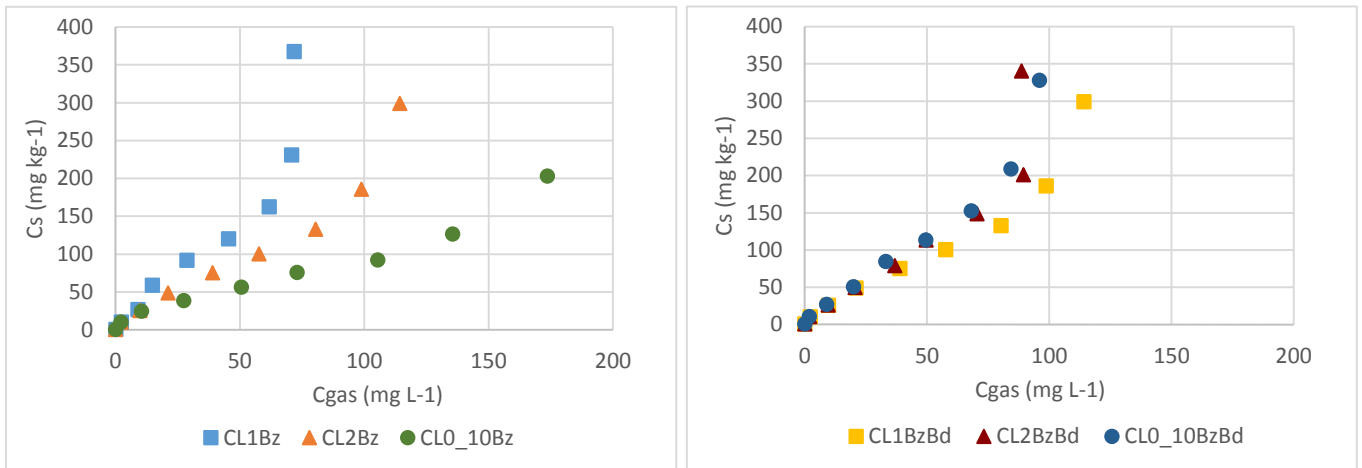


Figura 24- Isotérmicas CL1Bz, CL2Bz e CL0_10Bz, CL1BzBd, CL2BzBd e CL0_10BzBd

Ao analisar a figura 24 é possível aferir que:

- ✓ No primeiro conjunto, o ensaio CL1Bz é o que apresenta maior capacidade de adsorção, seguido do ensaio CL2Bz e CL0_10Bz;
- ✓ No segundo conjunto de ensaios verifica-se que a diferença de comportamento é muito reduzida, havendo quase total coincidência entre CL2BzBd e CL0_10BzBd;
- ✓ Não se verifica uma variação clara entre a quantidade de caulinite e a capacidade de adsorção uma vez que o solo com mais caulinite (CL2) não se destaca quanto à sua capacidade de sorção, acontecendo que no primeiro conjunto é o ensaio CL1Bz que apresenta claramente maior capacidade de sorção;
- ✓ É notória a diferença de comportamento entre o conjunto de ensaios contaminados com benzeno e o conjunto de ensaios contaminados com benzeno + biodiesel.

3.4.3 Estudo da influência da presença de biodiesel

Na figura 25 apresentam-se as isotérmicas para quatro pares de solos CL0_5Bz/CL0_5BzBd, CL0_10Bz/CL0_10BzBd, CL1Bz/CL1BzBd e CL2Bz/CL2BzBd. Em cada par foi estudada a influência da presença de biodiesel na sorção do benzeno para um dado tipo de solo (CL0_5, CL0_10, CL1 e CL2).

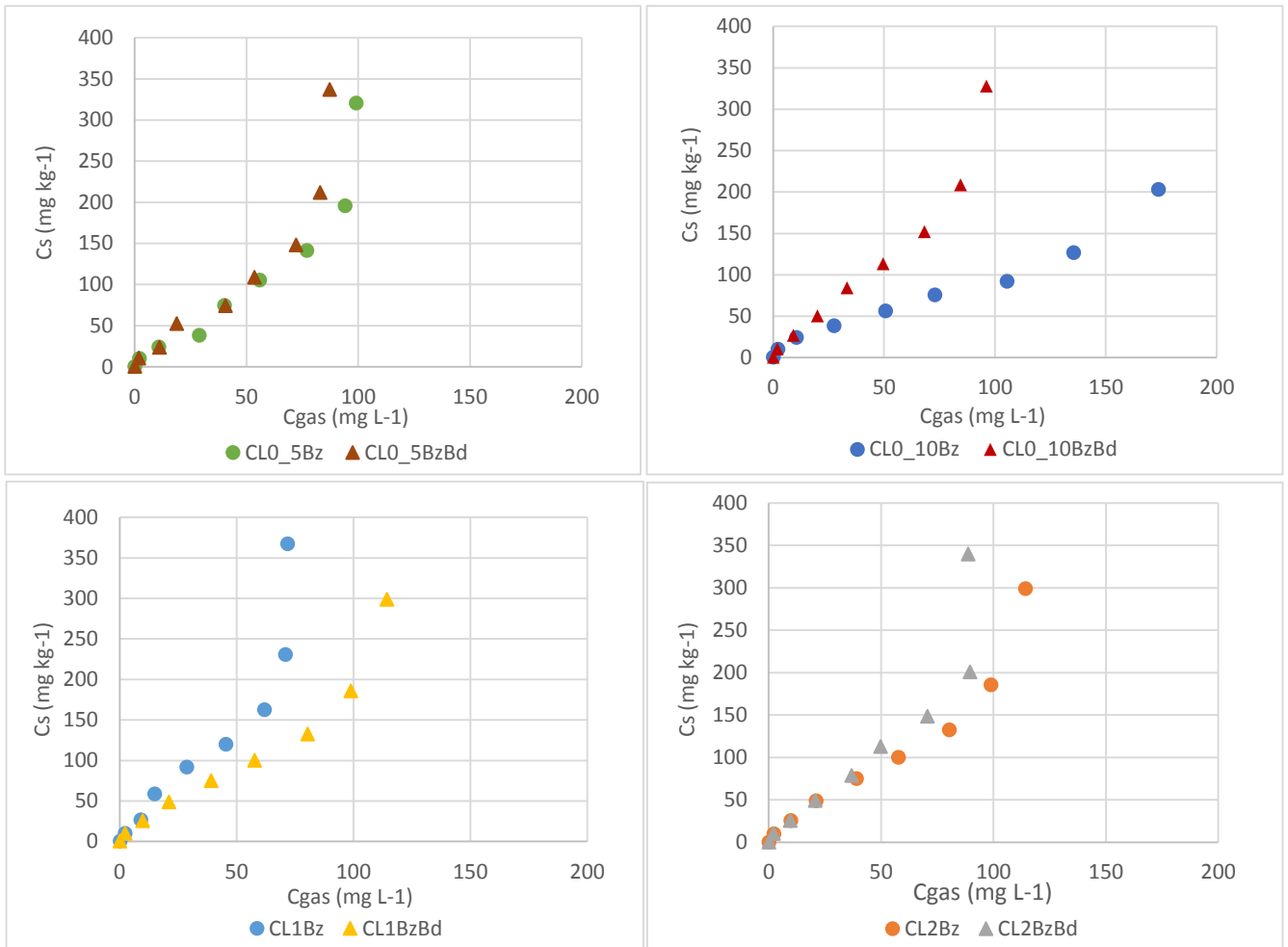


Figura 25 - Ensaio realizados com e sem a presença de biodiesel

Ao analisar a figura 25 conclui-se que:

- ✓ Os ensaios realizados com os solos CLO_5 e CL2 revelaram ligeiro aumento da capacidade de sorção na presença de biodiesel;
- ✓ Os ensaios realizados com o solo CLO_10 apontam para um aumento significativo da capacidade de sorção na presença de biodiesel;
- ✓ No caso do solo CL1, os resultados apontam para diminuição da capacidade de sorção na presença de biodiesel.

Nota: Dados complementares nos cálculos efetuados para obtenção do conteúdo presente em 3.3.2, 3.3.3, 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3 encontram-se em anexo (Anexo II –Cálculo de massas e concentrações nas diferentes fases).

3.4.4 Análise Global

Fazendo uma análise global às isotérmicas apresentadas nos pontos anteriores, é possível aferir:

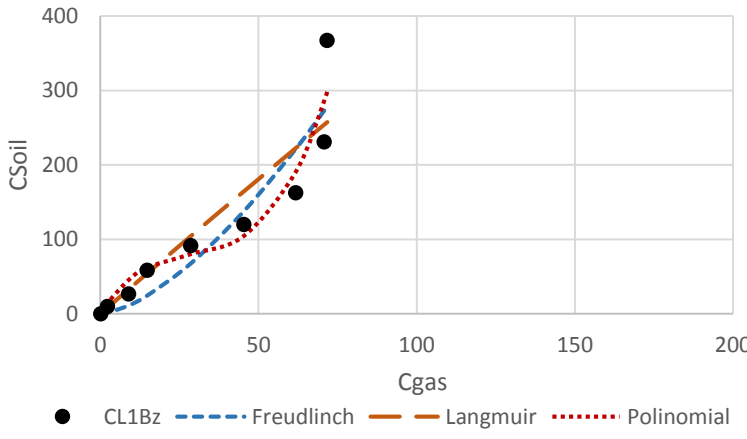
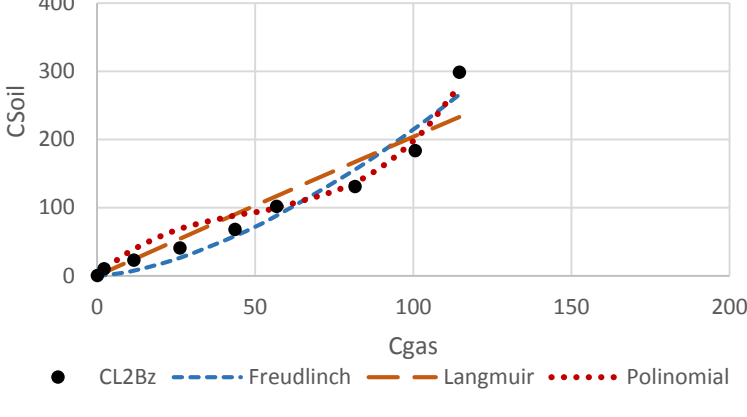
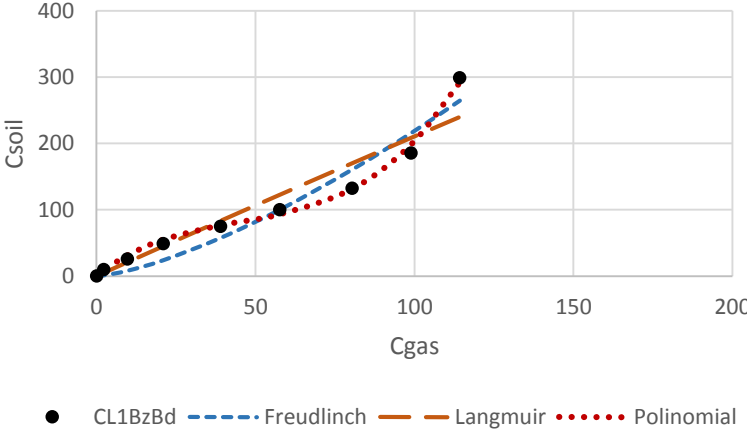
- ✓ O estudo da variação do teor em água não apresentou uma tendência nítida que permita tirar conclusões, uma vez que num dos casos se verificou influência na capacidade de sorção e no outro não;
- ✓ O estudo da influência da presença de caulino revelou tendência para aumento da capacidade de sorção dos solos aos quais foi adicionada caulinite, embora não haja relação direta entre o aumento de caulinite e o aumento da sorção, já que, o solo que apresentou maior capacidade de sorção não foi aquele ao qual se adicionou mais caulinite;
- ✓ O estudo da influência do biodiesel na capacidade de sorção aponta, na maioria dos casos, para um aumento da capacidade de sorção com a presença do biocombustível, o que poderá indicar dissolução do benzeno no biodiesel previamente adicionado aos solos;
- ✓ Os ensaios CL1Bz e CLO_10Bz apresentam, pontualmente, um comportamento distinto dos restantes ensaios. Existem algumas explicações teoricamente plausíveis, não sendo, nos dados disponíveis, comprovar nenhuma;
- ✓ Analisando as isotérmicas obtidas conclui-se que, segundo a classificação da IUPAC (ponto 1.4.3.1) se trata de isotérmicas semelhantes às de tipo III. Como mencionado, este tipo de isotérmicas são pouco frequentes e indicam a ocorrência de adsorção pouco energética. São isotérmicas que correspondem a mecanismos de adsorção onde as interações gás-sólido são peculiarmente fracas. Isto pode dever-se ao facto de o benzeno ser um composto apolar, apresentando dificuldade em estabelecer ligações com os minerais constituintes dos solos. Este facto poderá sugerir que o solo calcário ensaiado apresenta baixa capacidade de manter o benzeno sorvido, libertando-o facilmente para as outras fases.

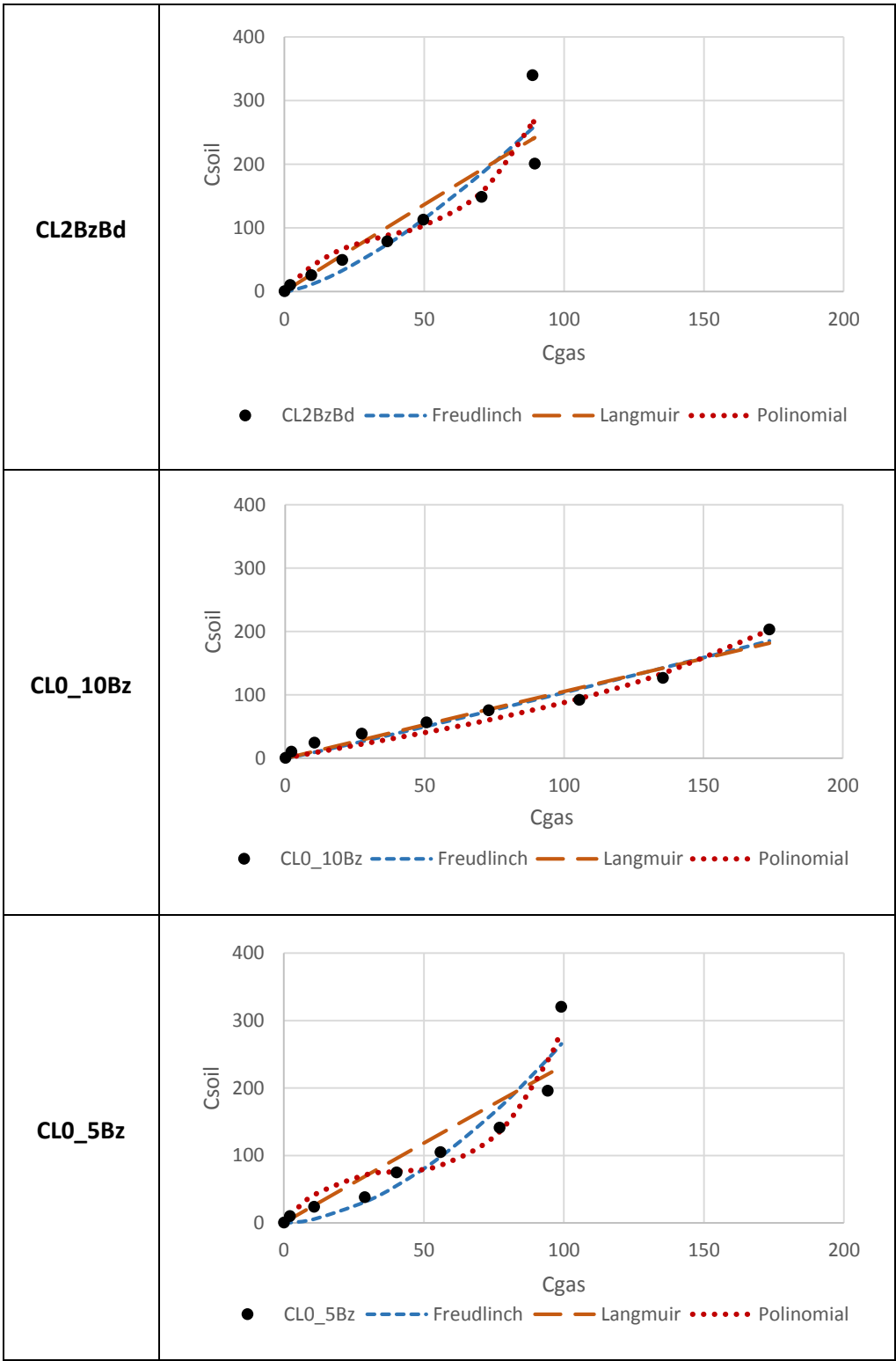
3.4.5 Ajustes aos modelos matemáticos

De forma a compreender os fenómenos envolvidos na sorção, às isotérmicas apresentadas no ponto anterior foram ajustadas os modelos matemáticos de Freundlich, Langmuir e Polinomial (tabela 19). Os parâmetros obtidos nos ajustes são apresentados nas tabelas 20, 21 e 22 onde se indicam 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),

capacidade máxima de adsorção do ajuste de Langmuir (b); e as constantes do modelo Polinomial de 3º grau (a0, a1, a2 e a3).

Tabela 19- Ajustes de modelos matemáticos aos dados experimentais

Frasco	Ajustes
CL1Bz	 <p>The graph for Frasco CL1Bz plots Csoil (y-axis, 0-400) against Cgas (x-axis, 0-200). It shows experimental data points (black dots) and three fitted curves: a blue dashed line for the Freudlinch model, an orange solid line for the Langmuir model, and a red dotted line for the 3rd-degree polynomial model. The data points show a non-linear increasing trend.</p>
CL2Bz	 <p>The graph for Frasco CL2Bz plots Csoil (y-axis, 0-400) against Cgas (x-axis, 0-200). It shows experimental data points (black dots) and three fitted curves: a blue dashed line for the Freudlinch model, an orange solid line for the Langmuir model, and a red dotted line for the 3rd-degree polynomial model. The data points show a non-linear increasing trend.</p>
CL1BzBd	 <p>The graph for Frasco CL1BzBd plots Csoil (y-axis, 0-400) against Cgas (x-axis, 0-200). It shows experimental data points (black dots) and three fitted curves: a blue dashed line for the Freudlinch model, an orange solid line for the Langmuir model, and a red dotted line for the 3rd-degree polynomial model. The data points show a non-linear increasing trend.</p>



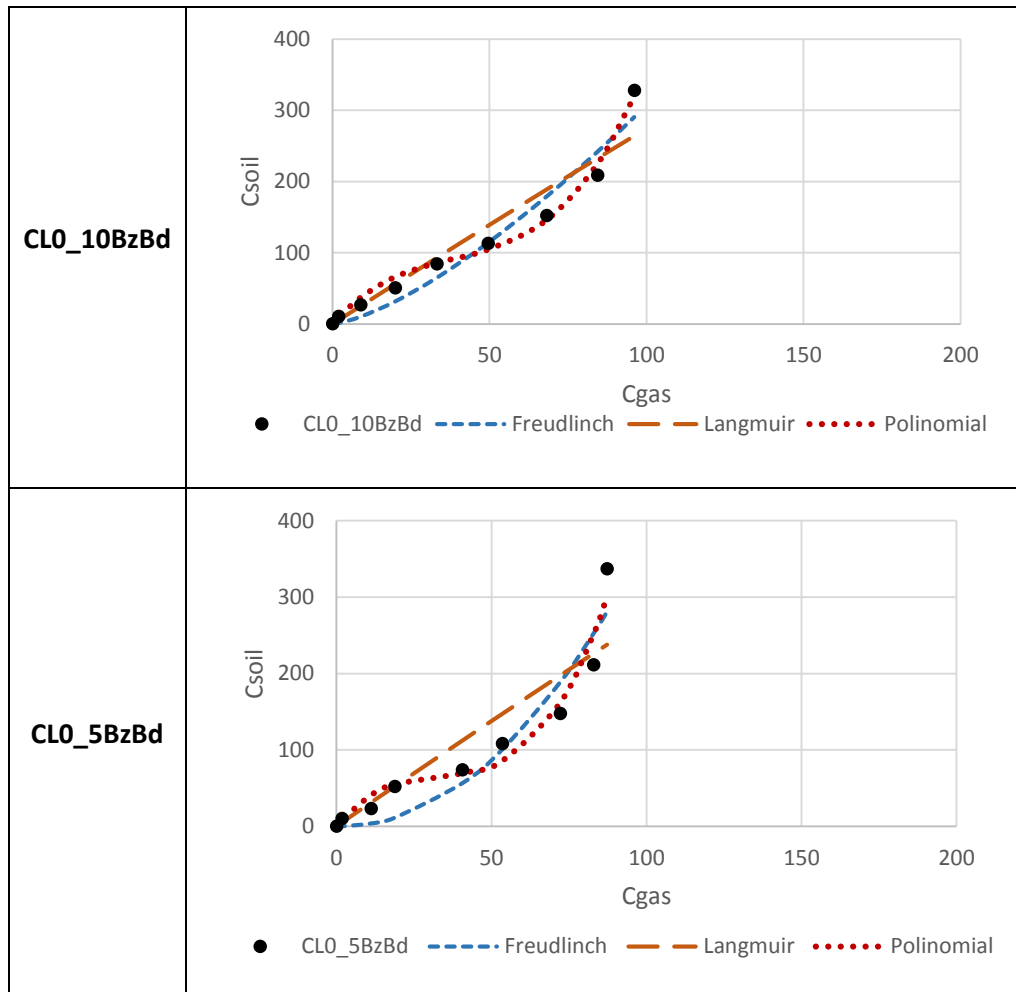


Tabela 20 - Modelo de Freundlich.

Ensaio	Modelo de Freundlich		
	n	K _F	R ²
CL1Bz	1,5397	0,3875	0,8652
CL2Bz	1,5740	0,1525	0,9521
CL1BzBd	1,4215	0,3144	0,9441
CL2BzBd	1,4083	0,4634	0,8713
CLO_10Bz	1,0529	0,8123	0,9592
CLO_5Bz	1,7437	0,0878	0,9194
CLO_10BzBd	1,4110	0,4628	0,9529
CLO_5BzBd	2,0972	0,0239	0,9073

Tabela 21 - Modelo de Langmuir.

		Modelo de Langmuir		
Ensaio	Parâmetros	b	KL	R ²
		CL1Bz	9274,662167	3,98E-04
	CL2Bz	9274,662173	2,25E-04	0,906962
	CL1BzBd	9274,662172	2,32E-04	0,919268
	CL2BzBd	9274,662168	2,99E-04	0,847726
	CLO_10Bz	9274,662167	1,15E-04	0,957526
	CLO_5Bz	9274,66217	2,58E-04	0,860647
	CLO_10BzBd	9274,662168	3,04E-04	0,926616
	CLO_5BzBd	9274,662168	3,02E-04	0,839789

Tabela 22 - Modelo Polinomial.

		Polinomial				
Ensaio	Parâmetros	a0	a1	a2	a3	R ²
		CL1Bz	0,5868	6,6402	-0,201	2,32E-03
	CL2Bz	0,3397	4,0275	-0,066	4,51E-04	0,9705
	CL1BzBd	0,1802	3,7320	-0,064	4,68E-04	0,9957
	CL2BzBd	0,0970	4,9679	-0,103	9,09E-04	0,8824
	CLO_10Bz	0,2875	0,8306	-0,002	1,97E-05	0,9666
	CLO_5Bz	0,1972	4,9608	-0,114	9,36E-04	0,9426
	CLO_10BzBd	0,0994	4,9944	-0,102	8,77E-04	0,9911
	CLO_5BzBd	0,1000	4,9988	-0,136	1,35E-03	0,9593

De modo a entender melhor a distribuição dos parâmetros mencionados nas tabelas acima apresentadas e o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, ilustra-se nas figuras seguintes (figuras 26, 27, 28 e 29) um resumo dos parâmetros de todos os modelos e respectivos coeficientes de determinação.

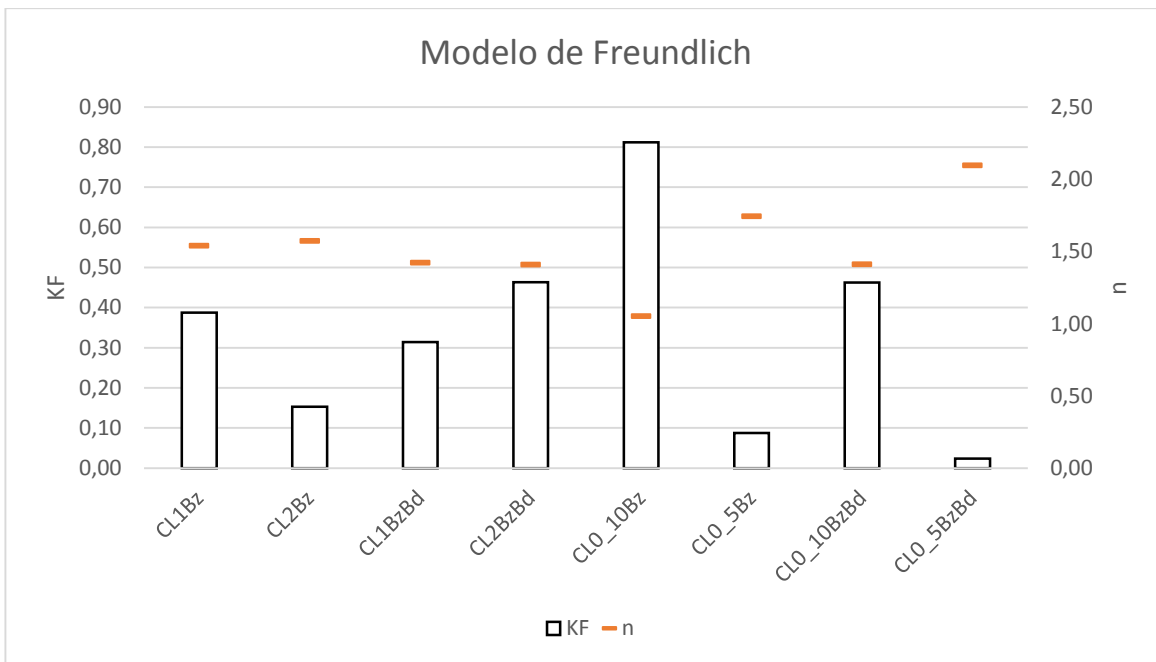


Figura 26 - Parâmetros do modelo de Freundlich

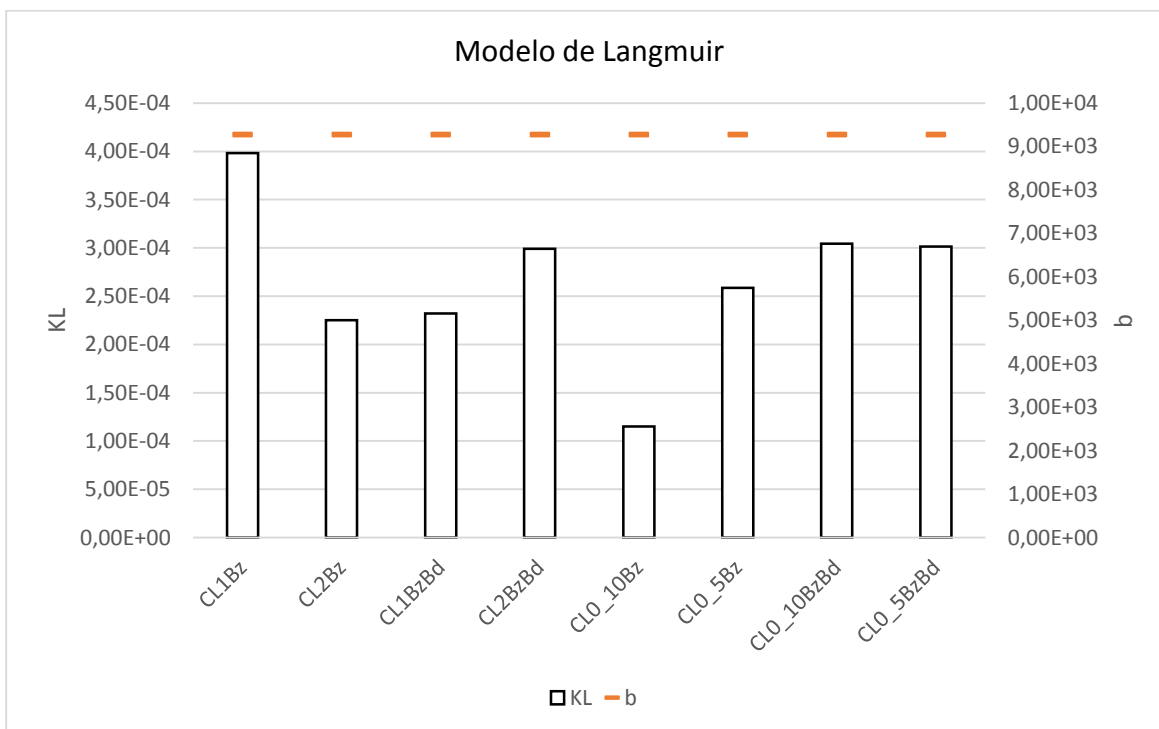


Figura 27 - Parâmetros do modelo de Langmuir

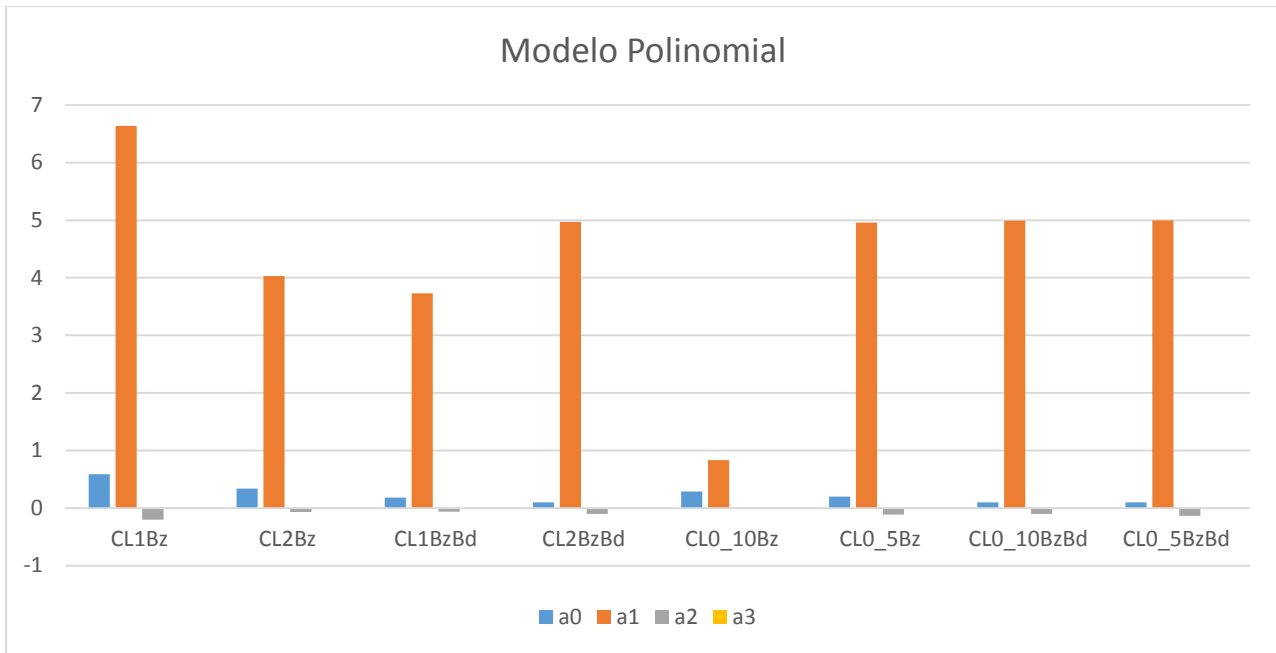


Figura 28 - Parâmetros do modelo Polinomial.

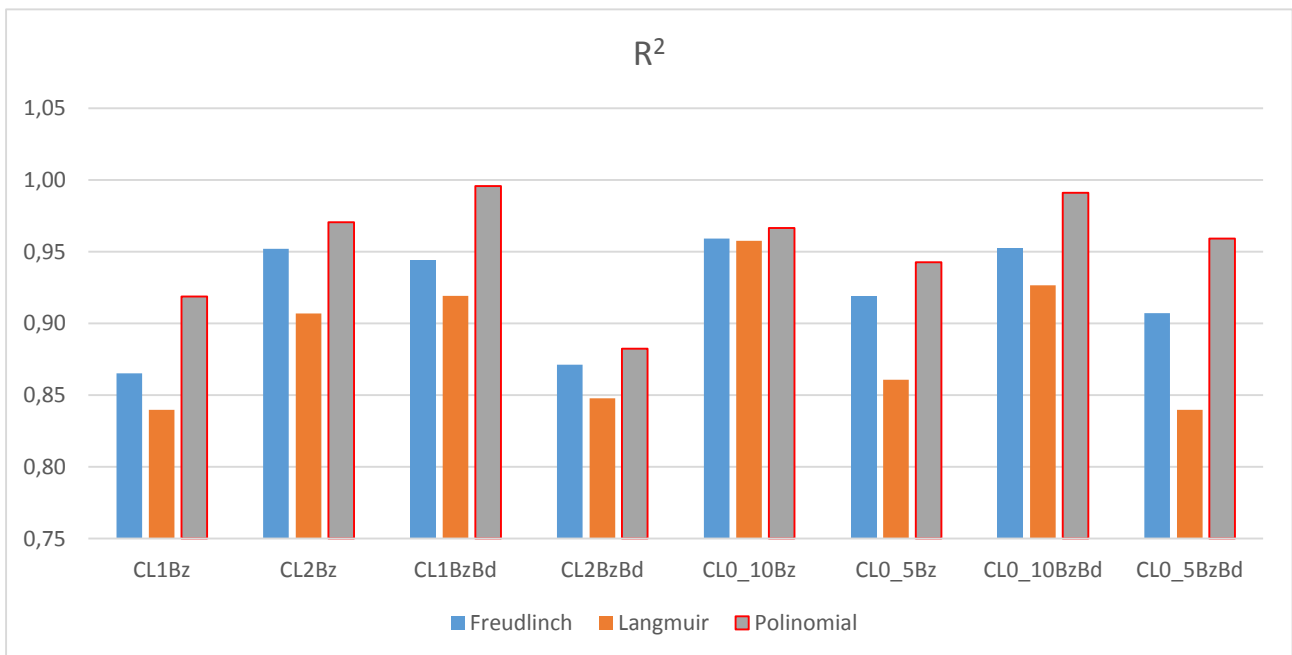


Figura 29 - Coeficientes de determinação.

Nota: Dados complementares nos cálculos efetuados para obtenção do conteúdo presente em 3.4.5 encontram-se em anexo (Anexo III –Cálculo dos diferentes parâmetros para os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Polinomial).

Ao analisar os resultados verificou-se que:

- ✓ O modelo de Langmuir conduziu a valores muito pouco prováveis, sendo possível verificar na tabela 19 que este é, nitidamente, o modelo que menos se ajusta aos dados experimentais; Ao analisar a tabela 21 e a figura 27, é possível verificar que os valores de b , que representam a capacidade máxima de adsorção, são todos muito semelhantes, o que não seria de esperar uma vez que solos diferentes deverão apresentar capacidades máximas de sorção diferentes;
- ✓ O modelo de Freundlich apresentou-se adequado na maioria das situações, conduzindo a coeficientes de determinação elevados (tabela 20), o que indicou uma boa adequabilidade deste modelo ao estudo da sorção nestes solos;
- ✓ O modelo polinomial é, sem dúvidas, o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, demonstrando melhor simulação das isotérmicas e coeficientes de determinação superiores aos obtidos com os modelos de Freundlich e de Langmuir (figura 29);
- ✓ No modelo de Freundlich, alguns autores consideram a constante de Freundlich (KF) como uma medida da capacidade de adsorção de um adsorvente em condições unitárias de pressão (Carvalho 2014). Assim, ao analisar a tabela 20, conclui-se que os ensaios CLO_5Bz e CLO_5BzBd revelaram menor capacidade de adsorção; já o frasco com maior capacidade de adsorção é, nitidamente, o frasco de ensaio CLO_10Bz, seguido dos frascos CLO_10BzBd e CL2BzBd;
- ✓ Comparando os valores do expoente (n) do modelo de Freundlich verificou-se em todos os ensaios condições favoráveis à adsorção uma vez que os valores de n são sempre superiores a 1, sendo o ensaio mais favorável o CLO_5BzBd e o ensaio denominado por CLO_10Bz o menos favorável;

Capítulo 4

Conclusões

4. Conclusões

O tema apresentado neste trabalho tentou ir de encontro à necessidade cada vez mais atual do estudo e investigação do problema de solos contaminados por combustíveis, sendo perceptível que este é sem dúvida um tema muito preocupante a nível europeu e nacional.

Esta dissertação desenvolveu-se segundo duas diretrizes principais: uma fortemente direcionada ao trabalho experimental, enquanto outra se direcionou ao estudo e avaliação de aspetos a nível químico e geotécnico determinantes no comportamento do contaminante nas diferentes fases do solo.

O estudo da interação dos contaminantes com o solo permitiu alargar o conhecimento na área geoambiental, contribuindo para o fortalecimento na capacidade de intervenção neste tema cada vez mais preocupante. Com o conhecimento da forma como os compostos se distribuem pelas fases do solo e como, por algumas delas, podem ser retidos, esta investigação pretende contribuir para que as escolhas de metodologias e tecnologias de reabilitação de solos contaminados sejam realizadas com maior sucesso à medida que o conhecimento científico aumenta.

Com esta preocupação acrescida, deu-se principal destaque à adsorção devido a esta ser um dos processos físico-químicos mais relevantes ocorrentes no solo. Esta apresenta uma consequência crítica no transporte e reatividade dos contaminantes utilizados, sendo um parâmetro de inclusão obrigatória em todos os mecanismos de interpretação do comportamento dessas substâncias.

O tipo de solo, a sua manipulação e os contaminantes selecionados (Benzeno e Biodiesel) permitiram observar diferentes comportamentos e interações, de modo a compreender o peso que cada característica tem na partição do contaminante pela fase sólida, líquida e gasosa.

Para o estudo da distribuição trifásica dos contaminantes nos solos procedeu-se à realização de ensaios para a determinação das isotérmicas de equilíbrio, sendo complementados com análises a gráficos massa/massa e concentração/massa. Os ensaios efetuados revelaram que o aumento do nível de contaminação provoca um aumento da quantidade de contaminante que se encontra nas três fases constituintes dos solos. Às isotérmicas obtidas foram ajustados modelos de adsorção de Freundlich, Langmuir e polinomial de terceiro grau.

Os resultados alcançados deram respostas a algumas questões levantadas, nomeadamente na importância das características inertes do solo, a presença de diferentes teores em água e mesmo a presença de outros compostos que influenciam a distribuição de contaminantes.

Das principais conclusões alcançadas nas diversas análises globais efetuadas ao longo da dissertação, mencionam-se as seguintes:

- i. Os teores em água estudados pouco, ou nada, influenciaram a adsorção de benzeno, sendo que não ficou provado experimentalmente a alteração da capacidade de adsorção por solos com teores mais ou menos elevados;
- ii. A mineralogia do solo pode contribuir para uma maior retenção dos contaminantes. É expectável que a adsorção seja maior com o aumento da quantidade de minerais de argila;
- iii. A presença de um biocombustível influencia a capacidade de adsorção do solo, aumentando-a significativamente. Esta conclusão poderá estar relacionada com a interação Benzeno-Biodiesel, sendo provável que o benzeno se dissolva no biodiesel. Também poderá estar relacionado com as características dos contaminantes, pois o biodiesel é pouco solúvel em água, assim, maiores concentrações de benzeno podem ser encontradas na fase aquosa e sólida;
- iv. As isotérmicas obtidas são pouco frequentes e indicam a ocorrência de adsorção pouco energética, caracterizadas por interações gás-sólido peculiarmente fracas. Este facto pode apontar para baixa capacidade de sorção de compostos apolares pelo calcário e, conseqüentemente, facilidade de remoção da fase sólida deste tipo de contaminantes;
- v. A taxa de sorção na fase sólida só aumenta após saturação das fases líquida e gasosa. Este facto não é estranho devido ao baixo coeficiente de partilha octanol-água do benzeno que reflete uma lenta sorção pelo solo e transporte preferencial pela água devido à sua elevada pressão de vapor retratando a sua tendência a evaporar;
- vi. O modelo de Freundlich apresentou-se adequado na maioria das situações, exibindo coeficientes de determinação elevados;
- vii. O modelo de Langmuir apresentou-se como o modelo que pior se ajusta às isotérmicas;
- viii. Apesar de ser o modelo que melhor se ajusta às isotérmicas obtidas, o modelo polinomial não é tão relevante como os dois anteriores, devendo ser selecionado apenas se o modelo de Freundlich e/ou Langmuir não forem apropriados aos dados obtidos (Carvalho, Vila et al. 2015);
- ix. Os resultados obtidos possibilitaram ainda concluir que, na sorção, o efeito da composição mineralógica se sobrepõe ao efeito do teor em água, o que gera discórdia entre alguns autores (Carvalho 2014). No entanto, neste trabalho, o efeito mais notório foi da presença de biodiesel.

4.1 Perspetivas futuras

O trabalho realizado abriu novas perspetivas ao nível da continuidade destes ensaios. Sugerem-se, entre outros:

- ✓ A realização de estudos variando as contaminações com biodiesel;
- ✓ A realização de estudos utilizando outros biocombustíveis;
- ✓ O estudo de uma gama mais alargada de teores em água;
- ✓ A adição de diferentes tipos de minerais de argila sem remoção de qualquer fração natural;
- ✓ A realização de estudos em solos de diferente natureza geológica.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AEA (2015). O Ambiente na Europa: Estado e perspectivas futuras - Relatório síntese. Agência Europeia do Ambiente, Copenhaga.

APA (2012). Relatório de Actividades da EP Solos e Sedimentos 2009/2011. Agência Portuguesa do Ambiente.

Biofuelsystems (2015). "Biodiesel Standards." in <http://www.biofuelsystems.com/biodiesel/specification.htm>. (Consultado em 15 de Maio de 2015)

Carvalho, M. 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)

Carvalho, M. M., Vila, M.C., Rohden, F., Silva, M., Dias, J., Oliva-Teles, T., Danko, A., Delerue-Matos, C. & Fiúza, A. (2015). "How the sorption of benzene in soils contaminated with aromatic hydrocarbons is affected by the presence of biofuels." Eurasian Journal of Soil Science 4(2): 111-117.

Chao, H. P., Lee, C.K., Juang, L.C., Hsieh, T.Y. (2013). "Sorption of organic compounds with different water solubility on octadecyltrichlorosilane-modified titanate nanotubes." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44(1): 111-116.

Costa, J. V. B., Azevedo, Á.L., Ricardo, R.P. (2004). Caracterização e constituição do solo, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Deer, W. A., Howie, R.A., Zussman, J. (2000). Minerais Constituintes das Rochas - Uma introdução, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

DGTerritório (2014, 30 de maio de 2014). "Ordenamento do Território e Cidades." in <http://www.dgterritorio.pt/>. (Consultado em 11 de Maio de 2015)

Dias, J. (2010). Biodiesel Production from wastes: Process development and quality control. Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia do Porto. (Tese de Doutoramento)

Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J. (2006). Geologia de Portugal no contexto da Ibéria, Universidade de Évora.

EEA (2009). "Overview of contaminants affecting soil and groundwater in Europe." 2015, in <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/overview-of-activities-causing-soil-contamination-in-europe>. (Consultado em 05 de Junho de 2015)

EEA (2011). "Contaminants affecting the fluid matrix (groundwater, surface water, leachate) as reported in 2011 — Contaminants affecting soil and groundwater in Europe." in http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/overview-of-contaminants-affecting-soil#tab-chart_1. (Consultado em 05 de Junho de 2015)

EEA (2014). "Contaminants affecting soil and groundwater in Europe." in <http://www.eea.europa.eu/>. (Consultado em 11 de Maio de 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."

Fiúza, A. M. A. (2009). "Considerações sobre Tecnologias de Reabilitação de Solos Contaminados." *Indústria e Ambiente*(54): 14 - 17.

Foo, K. & B. Hameed (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." *Chemical Engineering Journal* 156(1): 2-10.

Fredlund, D. G. & H. Rahardjo (1993). *Soil mechanics for unsaturated soils*, John Wiley & Sons.

Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." *Journal of Colloid and Interface Science* 47(3): 755-765.

ISO (1996). ISO - International Organization for Standardization, 1996. *Soil quality - Terms and definitions relating to the protection and pollution of the soil. ISO 11074-1, 1/08/1996.*

Jones, A. (2010). "The State of Soil in Europe." JRC, European Commission.

Jorge, C. R. (2003). *Contaminação/descontaminação de solos com gasolina : Influência das características dos solos*. Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. (Tese de Doutoramento)

Khalifaoui, M., Knani, S., Hachicha, M.A., Lamine, A. B. (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.

Ma, F. & M. A. Hanna (1999). "Biodiesel production: a review." *Bioresource technology* 70(1): 1-15.

Mackay, D. & W. Y. Shiu (1981). "A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest." *Journal of physical and chemical reference data* 10(4): 1175-1199.

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

Prevedello, C. L. (1996). Física do solo com problemas resolvidos. 446

Proença, M. S. F. (2011). Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas, FCTUNL. (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.

Ryu, Z., Zheng, J., Wang, M., Zhang, B. (1999). "Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT." Carbon 37(8): 1257-1264.

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

Santo, I. A. C. P. d. E. (2001). Modelação e Estimação de Parâmetros. Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade do Minho.

Santos, J. A. (2008). Obras Geotécnicas: Compactação - Elementos Teóricos. Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Senanayake, G., Das, G.K., de Lange, A., Li, J., Robinson, D.J. (2015). "Reductive atmospheric acid leaching of lateritic smectite/nontronite ores in H₂SO₄/Cu(II)/SO₂ solutions." Hydrometallurgy 152: 44-54.

Skoog, D. A., West, D., Holler, F., Crouch, S. (2013). Fundamentals of Analytical Chemistry Hardcover Cengage Learning.

SSSA (2008). Soil Science Society of America. (2008). Definition of Soil. in <https://www.soils.org/>. (Consultado em 11 de Maio de 2015)

Suthersan, S. S. (1996). Remediation engineering: design concepts, CRC Press.

Vale, M. J., Reis, R., Meneses, B. (2013). Alterações de uso e ocupação do solo em Portugal Continental: caracterização, forças motrizes e cenários futuros. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Direcção Geral do Território.

Wilbur, S. B., Keith, S., Faroon, O., Wohlers, D. (2007). "Toxicological profile for benzene." Atlanta, Ga, USA: US Department of Health and Human Services.

Anexos